

# **Photoreaktive Copolymere als neue, funktionale Nassfestmittel in der Papiertechnologie**

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation  
von Michael Jocher**

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Stephan Kleemann

**Darmstadt 2018**



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---

Jocher, Michael : Photoreaktive Copolymere als neue, funktionale Nassfestmittel in der  
Papiertechnologie

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-73973

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2018

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

„Jedem redlichen Bemühen sei Beharrlichkeit verliehn.“

(Johann Wolfgang von Goethe)

---

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen und mit finanzieller Unterstützung des INFOR Programms des Verbandes der deutschen Papierindustrie (VDP) (MAP154, MAP164) und im Rahmen und mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) über das AiF-IGF Projekt 17919 N „PhoreNast“. Sie wurde am Fachbereich Chemie im Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare Chemie und Papierchemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski in Kooperation mit dem Fachbereich Papiertechnologie der Hochschule München unter der Leitung von Prof. Dr. Stephan Kleemann von Mai 2011 bis September 2015 durchgeführt.



---

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Markus Biesalski und Herrn Prof. Stephan Kleemann, die mir die fächerübergreifende wissenschaftliche Tätigkeit an diesem sehr interessanten Thema ermöglicht haben. Herzlichen Dank an beide für die fachliche, freundliche und persönliche Unterstützung über all die Jahre hinweg. Es war sowohl in Darmstadt als auch in München eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

– Danke Markus, Danke Herr Prof. Kleemann –

Frau Dr. Melanie Gattermayer danke ich ganz besonders für ihre Hilfsbereitschaft, ihren Einsatz am Fachbereich, ihr organisatorisches Talent und jegliche persönliche und fachliche Unterstützung während meiner Arbeit an diesem Vorhaben.

– Danke Melanie –

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen an der TU Darmstadt und der Hochschule München für die kollegiale Atmosphäre und jegliche fachliche Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

- Danke Vanessa, Danke Martina, Danke Heike, Danke Jürgen, Danke Sebastian, Danke Jörg, Danke Sandra, Danke Michael, Danke Anke -

Herrn Dr. Knut Hornig möchte ich dem Ermöglichen eines äußerst spannenden Berufseinstiegs in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung danken.

– Danke Herr Hornig –

Der größte Dank gebührt meinem Mann für seine unermüdliche Geduld, Verständnis, Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

– Danke Benni –

---

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- 1) M. Jocher, S. Kleemann and M. Biesalski, Modulation of mechanical paper properties by application of photoreactive polymer, Poster Presentation, FPIRC & PaPSaT Summer Conference Stockholm, 2012
- 2) M. Jocher, S. Kleemann and M. Biesalski, Modulation of mechanical paper properties by application of photoreactive polymer, European Forest Products Doctoral Symposium Helsinki, 2013
- 3) M. Jocher, S. Kleemann and M. Biesalski, Modulation of mechanical paper properties by application of photoreactive polymer, Poster Presentation, 245th American Chemical Society National Meeting & Exposition New Orleans, 2013
- 4) M. Jocher, S. Kleemann and M. Biesalski, Modulation of mechanical paper properties by photo-crosslinking cellulose fibres within paper-sheets, Poster Presentation, Materials Science and Engineering Congress Darmstadt, 2014
- 5) M. Jocher, M. Gattermayer, H.-J. Kleebe, S. Kleemann and M. Biesalski, Enhancing the wet strength of lignocellulosic fibrous networks using photo-crosslinkable polymers. *Cellulose*, 2014. 22(1): p. 581-591.
- 6) M. Janko, A. Boehm, L. Babel, S. Bump, M. Jocher, M. Biesalski, T. Meckel, R. W. Stark, Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: Visualization with confocal raman and fluorescence microscopy. *Biomacromolecules*, 2015. 16(7): p. 2179-2187.
- 7) M. Jocher, S. Kleemann und M. Biesalski, Photoreaktive Polyvinylamine als Additive zur Steigerung der Nassfestigkeit von Papierprodukten, Deutsche Patentanmeldung DE 10 2013 112 048.2.

---


## Inhaltsverzeichnis

---

Inhaltsverzeichnis	i
1 ... Einleitung	1
2 ... Stand der Technik	2
2.1 Trockenfestigkeit und Nassfestigkeit von Papierprodukten	2
2.2 Trockenfestigkeit - Mechanismus	5
2.3 Nassfestigkeit - Mechanismus	8
2.4 Nassfestmittel auf Basis von Formaldehyd	11
2.5 Nassfestmittel auf Basis von Epichlorhydrin	14
2.6 Temporäre Nassfestmittel	21
2.7 Alternative Additive zur Vernetzung und deren Mechanismen	22
2.8 Einschränkungen der konventionell eingesetzten Nassfestmittel	25
2.9 Polyvinylamin in der Papierindustrie	29
2.10 Photochemie von Benzophenon	31
3 ... Ziele und Strategien	33
4 ... Methodik	37
4.1 UV Belichtung der Modellpapiere	37
4.2 Zug-Dehnungsmessung an Papier	37
4.3 Ultraschallpenetration an Papier	39
5 ... Modelluntersuchungen mit photovernetzbarem P(DMAA-co-MABP)	41
5.1 Synthese von P(DMAA-co-MABP) Modellpolymere	41
5.2 Charakterisierung der Copolymere P(DMAA-co-MABP)	42
5.3 Charakterisierung der mechanischen und optischen Eigenschaften von P((DMAA)-co-(MABP)) vernetzten Modellpapiere	43
5.4 Molarer Anteil an photoreaktiver Gruppen im Polymer/ Referenz mit P(DMAA) Homopolymer	46
5.5 Einfluss von Belichtungsintensität, Wellenlänge und Belichtung an Tageslicht auf die Nassfestigkeitsentwicklung	50

5.6	Einfluss der Masse an Polymer relativ zu trockener Faser, Mehrfachbeschichtung und Vergleich PAAE hinsichtlich der Nassfestigkeitsentwicklung	54
5.7	Auswirkung der Belichtung auf optische Eigenschaften des Modellpapiers	56
5.8	Korrelative Raman und Fluoreszenzmikroskopie Aufnahmen von Modellpapieren behandelt mit P(DMAA-co-MABP)	58
6	... Photovernetzbare Polyvinylamine	64
6.1	Synthese und Charakterisierung von NHS-BP	64
6.2	Polymeranaloge Umsetzung von P(VFA-co-VAm) mit NHS-BP	66
6.3	Charakterisierung von P(VFA-co-VAm(BP))	67
6.4	Oberflächenapplikation von P(VFA-co-VAm(BP))	70
6.4.1	Referenzaufnahme mit unmodifiziertem P(VFA-co-VAm)	70
6.4.2	Einfluss der Belichtungsintensität	71
6.4.3	Einfluss des Masseanteils an P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockene Faser	74
6.5	Masseapplikation von P(VFA-co-VAm(BP))	76
6.6	Kombination von Oberflächen- und Masseapplikation von P(VFA-co-VAm(BP))	79
6.7	Einfluss verschiedener Parameter bei Masseapplikation von P(VFA-co-VAm(BP)) auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers	83
6.7.1	Einfluss von anderen Papieradditiven	83
6.7.2	Einfluss des Hydrolysegrads des eingesetzten Basispolymers	89
6.7.3	Einfluss von unterschiedlichen Mahlungszuständen des Faserstoffs	91
6.7.4	Vergleich unterschiedlicher Faserstoffe	96
6.7.5	Vergleich unterschiedlicher Füllstoffe	100
6.7.6	Bestimmung der Eigenretention von P(VFA-co-VAm(RhB)) über UV-vis Spektroskopie	104
6.7.7	Visualisierung von P(VFA-co-VAm(Rhb)) im Blattgefüge	108
7	... Einsatz von photoreaktiven Polymeren auf einer Pilotpapiermaschine	110
7.1	Untersuchung zur Laufeigenschaft und inline Photo-Vernetzung bei Applikation des photoreaktiven Polymers auf der Versuchspapiermaschine	111
7.2	Einfluss von optischem Aufheller und AKD auf die Laufeigenschaft und inline Photo-Vernetzung bei Applikation des photoreaktiven Polymers auf der Versuchspapiermaschine	115

7.3	Rezyklierbarkeit von photo-vernetztem Papier	120
8	... Zusammenfassung	123
9	... Experimenteller Teil	129
9.1	Materialien zur Papierherstellung	129
9.2	Verwendete Chemikalien	130
9.3	Verwendete Geräte	131
9.4	Darstellung von P(DMAA) Homopolymer	131
9.5	Darstellung von P(DMAA-co-MABP(x))	132
9.6	Darstellung von NHS-BP und P(VFA-co-VAM(BP))	133
9.7	Synthese von P(VFA-co-VAmRhB)	134
9.8	Gelpermeationschromatographie	135
9.9	UV-vis Spektroskopie	135
9.10	UATR-IR Spektroskopie	136
9.11	NMR-Spektroskopie	136
9.12	Herstellung der Faserstoffsuspension	136
9.13	Bestimmung des Entwässerungswiderstands	136
9.14	Bestimmung des Zeta-Potentials an Faserstoffen	137
9.15	Polyelektrolyttitration	137
9.16	Blattbildung an Rapid-Köthen Blattbildner	137
9.17	Blattbildung an RDA	137
9.18	Papierherstellung an der Versuchspapiermaschine	138
9.19	Bestimmung des Glührückstandes von Papierprodukten	139
9.20	Bestimmung der Zugfestigkeit trocken und nass	140
9.21	Messung der Ultraschallpenetration an Papierproben	140
9.22	Bestimmung der flächenbezogenen Masse der Papierprodukte	140
9.23	Bestimmung der Farbeigenschaften der Papierprodukte	140
	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	142
	Abkürzungsverzeichnis	153
	Literaturverzeichnis	155
	Erklärung I	ii



---

Erklärung II

iii

Lebenslauf

iv

---

## 1 Einleitung

---

Eine Vielzahl an Papierprodukten kommt sowohl im Herstellungs-, als auch im Verarbeitungs- und Gebrauchsprozess in Kontakt mit Wasser oder wässrigen Lösungen. Da die Festigkeit von Papier in feuchtem und nassem Zustand drastisch absinkt, ist es für zahlreiche Papiersorten von großer Wichtigkeit, dass diese mit einer zusätzlichen Funktionalität, der Nassfestigkeit, ausgestattet sind. Zu den nassfesten Papieren zählen unter anderem nassfester Liner, Sack- und Tütenpapiere, Papiertragetaschen, Dekorpapiere, Schleifrohpapiere, Tapetenpapiere, Etikettenpapiere, Einwickelpapiere für benetzende Lebensmittel, Plakatpapiere, Dokumentenpapiere, Banknotenpapiere, Filtermedien auf Papierbasis, Toilettenpapier bzw. im allgemeinen der gesamte Bereich der Hygienepapiere. Diese nassfest ausgestatteten Papiere erhalten mindestens 15 % der ursprünglichen Trockenfestigkeit, selbst wenn diese vollständig mit Wasser vollgesogen sind.[1,3,4] Wird die Nassfestigkeit in % bezogen auf die ursprüngliche Trockenfestigkeit derselben Papierprobe angegeben, spricht man von der „relativen Nassfestigkeit“. Umgesetzt wird diese Funktionalisierung der Papierprodukte durch eine Nassverfestigung, wobei thermisch vernetzbare Additive in der Masse oder über die Oberfläche appliziert werden und im Laufe des Papiertrocknungsprozesses im Fasergefüge intra- und intermolekular vernetzen. Die Saugfähigkeit gegenüber Wasser bzw. die Hydrophilie des papierbasierten Mediums wird durch die Nassverfestigung nicht signifikant beeinflusst. In kommerziellem Maßstab kommen als Additive Polyamidoamin-Epichlorhydrin Harze, Melamin- und Harnstoff-Formaldehyd Harze, und für temporär nassfeste Papiere Glyoxal-Harze wie z.B. glyoxaliertes Poly(Acrylamid) zum Einsatz. Die Menge an Nassfestmittel, die bezogen auf trockenen Faserstoff dosiert wird, ist stark abhängig von der Höhe der zu erzielenden Nassfestigkeit des jeweiligen Papierproduktes und liegt zwischen unter 1 Gew.-% bis zu über 8 Gew.-% Handelsware. Hauptaugenmerk wird in dieser Arbeit auf die permanenten Nassfestmittel gelegt. Diese konventionell eingesetzten Nassfestmittel weisen jedoch, jedes für sich, Optimierungspotential auf. Bei der Applikation von Epichlorhydrinharzen und Formaldehydharzen können umwelt- und gesundheitsbedenkliche Stoffe entstehen, die es möglichst zu vermeiden gilt. Hinzu kommt, dass hochnassfeste Papiere (rel. Nassfestigkeit von 30 – 50 %) bei der Herstellung auf einen Trockengehalt nach Trockenpartie von nahezu 100 % getrocknet werden müssen, um die maximale Nassfestigkeit zu erzielen. Anschließend muss eine Rückbefeuchtung der Papierbahn vollzogen werden, um die Dimensionsstabilität des Papiers zu gewährleisten. Dies

---

bedeutet einen erheblichen Mehr-Energieaufwand. Neben thermischen Verfahren zur Nassverfestigung von Papier, kann man sich auch andere, z.B. photochemische Verfahren vorstellen, um funktionale Polymere inter- und intramolekular im Papiervlies zu vernetzen. Benzophenon ist als Photoinitiator für Polymerisationsreaktionen unter anderem in Druckfarben bekannt. Neben der Möglichkeit Polymerisationen zu initiieren, was das Vorhandensein von Monomeren voraussetzt, werden Benzophenone auch als Photovernetzer eingesetzt, um organische Materialien wie z.B. Proteine zu vernetzen. Hydrophile Polymere, die eine Benzophenonfunktionalität tragen, sollten somit auch eingesetzt werden können, um Papierprodukte nassfest auszustatten.

Die bei konventioneller Nassverfestigung entstehenden schädlichen Nebenprodukte wie Formaldehyd und chlorhaltige niedermolekulare Verbindungen könnten vermieden werden. Ebenso könnte eine Energieeinsparung durch Vermeidung einer Übertrocknung der Papierbahn, um die volle Nassfestigkeit zu erzielen, realisiert werden. Hinzu kommt eine deutlich größere Flexibilität hinsichtlich des Prozesses der Nassverfestigung. Unabhängig vom Produktionsprozess könnte die Vernetzung der Papierprodukte an jeder Stelle erfolgen, wie z.B. im Verarbeitungsprozess. Dies würde die Möglichkeit bieten, die Menge an nassfestem Ausschuss, die beim Aufschlagen erhöhten Energie bzw. Chemikalieneinsatz benötigt, dadurch drastisch zu reduzieren.

---

## **2 Stand der Technik**

---

Das folgende Kapitel dieser Arbeit gibt einen Einblick in die Thematik der Festigkeit von Papier. Es umfasst die Trockenfestigkeit sowie die Nassfestigkeit. Außerdem werden die unterschiedlichen möglichen Arten zur Nassverfestigung von Papier und deren chemischer Mechanismen dargestellt.

### **2.1 Trockenfestigkeit und Nassfestigkeit von Papierprodukten**

Zu den wichtigsten Eigenschaften von Papier und Papierprodukten gehören deren Festigkeitseigenschaften. Eine ausreichende Trockenfestigkeit ist die Voraussetzung für zahlreiche Verarbeitungs- und Gebrauchsschritte von Papier, wie das Konfektionieren, das Bedrucken, das Kopieren und das Falten. Neben den Verarbeitungsschritten ist vor allem eine ausreichende Trockenfestigkeit ausschlaggebend für eine reibungslose Produktion des Papiers. Papiere werden auf immer schnelleren Maschinen bei einer Geschwindigkeit bis zu 2000 m/min produziert, wodurch die Ansprüche an mechanische



Eigenschaften des Faservlieses deutlich angehoben werden. Hinzu kommt das stetige Bestreben die Produkte günstiger zu produzieren, wobei der Einsatz an Füllstoffen auf bis zu 40 Gew.-% steigt und der Anteil an rezyklierten Fasern im Rohstoffmix bei zahlreichen Sorten bei 100 % liegt. Dieser Herausforderung kann mit einer adequaten Auswahl des Faserstoffes oder des Faserstoffmixes, einer optimalen Faserstoffbehandlung und einer geeigneten Dosierung von Trockenverfestigern im Produktionsprozess begegnet werden. Die Festigkeitseigenschaften von Papier werden in die statische Festigkeit (Tensile Strength), dynamische Festigkeit (Tear Strength), Falzfestigkeit, Spaltfestigkeit (Z-strength) und bei Papieren im Verpackungssegment die Berstfestigkeit differenziert. Neben der Trockenfestigkeit, die für alle Papierprodukte ausschlaggebend ist, stellt die Nassfestigkeit von Papier für zahlreiche Papiere aus unterschiedlichen Segmenten eine außerordentlich wichtige Produkteigenschaft dar. Dies gilt für Substrate, die im Verarbeitungs- und Gebrauchsschritt mit Feuchtigkeit oder wässrigen Lösungen in Kontakt kommen. Zu dieser Gruppe zählen unter anderem Sicherheitspapier, Banknotenpapier, Dekorpapier, Etikettenpapier, Tapetenpapier, klassisches Kartenpapier, Kondensatorpapier, Filterpapier bzw. Filtermedien aus Cellulosefasern, Posterpapier für Außenanwendungen, Getränkekarton, und das gesamte Segment der Hygienepapiere wie Toilettenpapier, Papierhandtücher, Papiertaschentücher und Servietten.[1,2] Eine wichtige Größe neben der absoluten Nassfestigkeit eines Papiers, die als Tensile Strength in kN/m oder als Tensile Index in Nm/g angegeben wird, ist die relative Nassfestigkeit in %.

$$rel.Nassfestigkeit\ in\ \% = \frac{Tensile\ Strength\ nass\ [\frac{kN}{m}]}{Tensile\ Strength\ trocken\ [\frac{kN}{m}]} \times 100\ \%$$

Eine relative Nassfestigkeit, von bis zu 50 % der Trockenfestigkeit, ist mit konventionellen Produktionsmethoden erzielbar, wobei die meisten nassfesten Papiere eine Nassfestigkeit von 20 – 40 % aufweisen. Die Definition von Papieren als nassfest liegt zwischen 10 % und 15 %, je nach herangezogener Literatur.[1,3,4]

In Abbildung 1 ist der Gesamtumsatz an Nassfestmitteln aus dem Jahr 2011 dargestellt. Es wurden insgesamt 687 Mio. \$ mit Nassfestmitteln umgesetzt, wobei etwa 13 % des Umsatzes auf die Region Westeuropa entfällt. Dies entspricht einem Umsatz von knapp 90 Mio. \$ in der Region Westeuropa erzielt mit Nassfestmitteln.[5]

## weltweiter Absatz an Nassfestmitteln (Mio. \$)

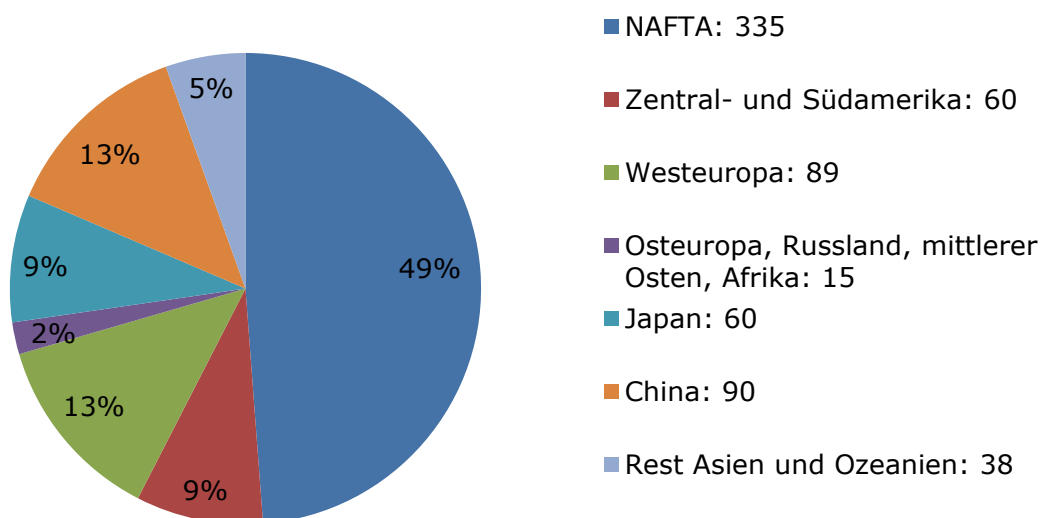


Abbildung 1: Darstellung der Aufteilung des globalen Absatzes an Nassfestmitteln im Jahr 2011. [5]

Erste Bestrebungen Papier nassfest auszustatten wurden in den 1930ern unternommen. Hier wurde das Papier in konzentrierte Schwefelsäure getaucht und anschließend getrocknet. In diesem Prozess werden die Cellulosefasern teilweise säurekatalytisch gespalten, wobei Halbacetal und Actealgruppen entstehen. Bei anschließender Trocknung der Papierbahn wird eine hohe Transparenz und Fettdichte erzielt. Dieses Verfahren wird auch Pergamentieren genannt. Eine andere Möglichkeit bestand darin, das Papier mit Formaldehyd zu imprägnieren. In den späten 1930er und den 1940er Jahren wurden schließlich die ersten wasserlöslichen synthetischen Polymere entwickelt, die als Nassfestmittel eingesetzt wurden. In kommerziellem Maßstab wurden zunächst Harnstoff-Formaldehyd Harze eingesetzt. Wegen einer unzureichenden Wasserlöslichkeit wurden diese über ein Tauchbad appliziert. Um die Wasserlöslichkeit zu verbessern, wurden schließlich anionische und kationische Modifikationen des Harnstoff-Formaldehyds entwickelt. Durch Inkorporation von Natriumsulphit in die polymere Struktur und Ionisierung der Sulphitgruppen wurde die anionische Spezies erhalten. Das Problem der Adsorption an der ebenfalls anionisch geladenen Celluloseoberfläche wurde über Aluminiumsalze adressiert. Die kationische Modifizierung erfolgte durch Reaktion von Harnstoff-Formaldehyd mit Aminen, wie zum Beispiel Diethylentriamin oder Triethyltetraamin. In den 1940ern folgte dann die Entwicklung von Melamin-Formaldehyd Harzen. Der Vorteil, im Vergleich zum Harnstoff-Formaldehyd, lag in der einfacheren Anwendung bezogen auf den pH-Wert. Die Klasse der Formaldehyd Harze

---

waren in den 1940ern und 1950ern die Hauptprodukte der Nassfestmittel, die kommerziell eingesetzt wurden. Eine weitere Entwicklung stellte die Erfindung der Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE) Harze Ende der 1950er dar. Die wasserlöslichen, kationischen Harze erlangten schnell einen großen Marktanteil. Der Anwendungsbereich liegt bei neutralem bis alkalischem pH-Wert. Die Vorteile der Papierproduktion in neutralem Milieu (reduzierte Korrosion und bessere Festigkeiten) und gleichzeitiger Nassverfestigung des Produktes. Die Klasse der PAAE Harze ist heute immer noch die kosteneffizienteste Weise nassfestes Papier in neutralem bis alkalischen pH Bereich herzustellen.

Formaldehyd Harze sowie PAAE Harze gehören zur Klasse der permanenten Nassfestmittel. Das heißt die Nassfestigkeit bleibt selbst bei kompletter Durchtränkung mit Wasser bestehen. Im Gegensatz dazu wurden in den 1960ern temporäre Nassfestmittel entwickelt. Diese zeigen kurz nach Wasserkontakt die gewünschte Nassfestigkeit, welche aber nicht konstant bleibt, sondern stetig abnimmt. Glyoxaliertes Polyacrylamid gehört zu der Klasse der temporären Nassfestmittel. Polyethylenimin fand nur kurze Anwendung als Nassfestmittel in den 1940ern. Die Kosten und die Nassfestperformance waren zu schlecht. Dialdehydstärke wurde Anfang der 1960er ebenfalls als temporäres Nassfestmittel eingesetzt, fand jedoch wegen mangelnder Umweltfreundlichkeit nur geringen Absatz, da bei der Herstellung der Dialdehydstärke Iod im Kreislaufwasser entsteht. Die heutigen kommerziellen Nassfestmittel sind Weiterentwicklungen bzw. Optimierungen der damals entwickelten Formaldehyd Harze, PAAE Harze und Glyoxal basierenden Produkte.

Alle bis heute eingesetzten Nassfestmittel haben einen oder mehrere Nachteile, die hauptsächlich im Bereich der Umweltverträglichkeit bzw. Produktionskostenintensität anzusiedeln sind. Auf die Vor- bzw. Nachteile der einzelnen Nassfestmittel im Detail, wird in den jeweiligen Kapiteln des Standes der Technik näher eingegangen.[3]

## **2.2 Trockenfestigkeit - Mechanismus**

Betrachtet man ein Papier von einem Flächengewicht von 80 - 100 g/m<sup>2</sup>, liegen im Fasergefüge etwa 16 Schichten von Cellulosefasern aufeinander. In einem Rohpapier, das keinerlei zusätzliche Additive enthält, ist der Hauptfaktor zur Entwicklung der Festigkeit die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die durch die Hydroxylgruppen an der Faseroberfläche gebildet werden. Hinzu kommen die Fasereigenschaften wie Einzelfaserfestigkeit und Fasermorphologie (Faserlänge,

---

Faserdicke, Dicke der Faserwand, Fibrillierungsgrad), die in dem Begriff Faserflexibilität zusammengefasst werden können. Je flexibler die Cellulosefasern bei hoher Faserfestigkeit sind, desto höher ist die Kontaktfläche der einzelnen Fasern untereinander und die Fasern im Gefüge können sich besser verhaken. Die Anordnung der Fasern im Vlies und deren Kontaktpunkte, auch als Blattformation bezeichnet, hat einen großen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften von Papierprodukten.[9]

Ein weiterer Mechanismus zur Ausbildung der Trockenfestigkeit von Papier wird durch die „Partial Solubility Theory“ aufgestellt. Sie beschreibt, dass die Faseroberflächen in wässrigem Medium teilweise angelöst werden und so in benachbarte Faseroberflächen diffundieren können. Die Fasern „verschmelzen“ dann bei Trocknung der Papierbahn und es können deutlich mehr Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Die Hemicellulose und Additive zur Trockenfestigkeit können ein „Verkleben“ der Fasern, insbesondere an Faserkreuzungspunkten verbessern.[10] H. Nanko untersuchte dazu die Adsorption von kationischem Polyacrylamid und kationischer Stärke. Die Visualisierung der Polymere im Fasergefüge erfolgte über anschließende Adsorption von anionischen Goldpartikeln und der Bildgebung durch Transmissions-Elektronenmikroskopie. Es konnte gezeigt werden, dass nur das Polyacrylamid in die Zellwand penetriert. Die Art des Bindungsbruchs innerhalb des Fasergefüges wurde durch Blattspaltung und anschließender Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Das Papier ohne Additive wies Bindungsbrüche zwischen einzelnen Fasern auf, ohne die Faserwände zu beschädigen. Bei Anwesenheit von Trockenverfestiger konnten klar Bindungsbrüche zwischen der S1 und S2 Schicht der Fasern erkannt werden. Dies zeigt, dass die Bindung durch „Verkleben“ zwischen zwei Fasern höher ist als die Bindungen zwischen der S1 Wand und der S2 Wand der Cellulosefasern. Die Kontakt- bzw. Bindungsfläche zwischen zwei Fasern vor allem an den Kreuzungspunkten wird erhöht.[11]

Die Theorie zur „Verklebung“ der Fasern durch Additive kann jedoch auch in Frage gestellt werden. Betrachtet man die Dosierung und Adsorption von Retentionsmitteln an Cellulosefasern während des Blattbildungsprozesses, resultiert dies nicht in einer Erhöhung der Festigkeit des Papiers, obwohl diese durch die Erhöhung der ionischen Bindungen im Blattgefüge nach der Theorie letztere vergrößern müsste. Wichtig für alle Trockenverfestiger ist die Fähigkeit zur Ausbildung von festen Filmen bei der Trocknung. Trockenverfestiger adsorbieren in Rissen oder Löcher in der Faserwand, an Fibrillen und im Faserlumen. Im Laufe des Trocknungsprozesses erstarren diese und erhöhen die Steifigkeit und somit die Festigkeit des Fasergefüges. Bei einer erneuten Rückbefeuchtung werden diese wieder flexibel und die Faser kann quellen.

---

Bei steigender Luftfeuchtigkeit und dementsprechend höherer Feuchte im Fasergefüge, werden die Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt, die Fasern quellen, werden flexibler und die Festigkeit sinkt. Aus diesem Grund wird die Ausprüfung der Festigkeitseigenschaften stets unter genormten Klimabedingungen, wozu Temperatur und Luftfeuchtigkeit zählt, durchgeführt. Im Fasergefüge können drei unterschiedliche Arten von Bindungstypen, die Wasserstoffbrückenbindungen, die ionischen Bindungen sowie die kovalenten Bindungen, identifiziert werden. Um dem Papier zusätzliche Festigkeit zu verleihen, werden im Produktionsprozess, entweder in Form der Masseapplikation oder über Oberflächenapplikation, festigkeitssteigernde Additive dosiert. Diese sollen den Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen erhöhen und zusätzliche ionische Bindungen bei gleichzeitig hoher flexibler Struktur ins Fasergefüge bringen. Die wichtigsten Trockenverfestiger sind neutrale Stärke, anionische sowie kationische Stärke, Polyacrylamide, glyoxalierte Polyacrylamide, Polyvinylamine, Guar und Carboxymethylcellulose.[9] A.H. Nissan und G. Broughton haben festgestellt, dass die Trockenfestigkeit mit zunehmender Acetylierung der Hydroxylgruppen der Cellulose über Essigsäure abnimmt. Eine geringere Anzahl an Hydroxylgruppen resultiert in einer Verringerung der Wasserstoffbrückenbindungen.[12,13] Außerdem erhöht sich die Festigkeit von Papier je geringer die Polarität der Flüssigkeit ist, in das das Papier getaucht wird. Mit einer Vergrößerung der Polarität des Fluides werden auch zunehmend die Wasserstoffbrückenbindungen im Fasergefüge gestört und neu mit dem Fluid gebildet.[14] Der Versuch, Wasser vor dem Trocknungsprozess durch ein organisches Lösungsmittel zu substituieren, zeigte ebenfalls eine Verringerung der Festigkeit. Dies kann mit einer nicht ausreichenden Orientierung der Hydroxylgruppen der Cellulose erklärt werden.[15] Eine kritische Betrachtung der Theorie der Wasserstoffbrücken wurde von F. Linhart aufgestellt. Nicht die Wasserstoffbrücken zwischen zwei Fasern, sondern zwischen den Faserfibrillen und in den Fasern selbst sind ausschlaggebend für die Trockenfestigkeit eines Cellulosefasergefüges. Eine Wasserstoffbrückenbindung ist etwa 0,27 nm lang und derart rau geformte Oberflächen der Cellulosefasern können sich nach Linhart nicht so nah kommen, dass diese ausgebildet wird. Diese Versuche haben jedoch nicht die Neigung zum Quellen der Faser einbezogen, die die Faserflexibilität eindeutig beeinflusst. Papier, das aus acetylierten Fasern hergestellt wurde, hat eine geringere Hydrophilie und deshalb eine geringere Neigung zum Quellen. Die gleiche Erklärung kann auf den Versuch angewendet werden, bei dem Papier in unterschiedlich stark polaren Flüssigkeit getaucht wurde. Je höher die Polarität des Fluides ist, desto größer ist die Adsorption desselben an die Faser und die Neigung der Faser zum Quellen.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Gefügefestigkeit aus der Faserflexibilität resultiert, wobei sich im Trocknungsprozess die Fasern und Fibrillen deutlich besser verhaken können. Eine Verringerung der Quellung der Fasern resultiert in einer geringeren Faserflexibilität und sie können sich im Prozess der Blattbildung mechanisch weniger gut verhaken.[10]

## 2.3 Nassfestigkeit - Mechanismus

Betrachtet man die Vielzahl an Nassfestmitteln, die im Laufe der letzten Jahrzehnte kommerziell oder in Labormaßstab in Veröffentlichungen besprochen wurden, so ist allen eines gemeinsam: Durch Vernetzung im Fasergefüge mit sich selbst oder mit den Cellulosefasern soll eine Desintegration des Fasergefüges durch Quellen und Vereinzelung der Fasern vermindert bzw. verhindert werden. Dabei gibt es unterschiedliche Mechanismen die zur Vernetzung der einzelnen Moleküle, Präpolymere und Polymere im Papier führen.

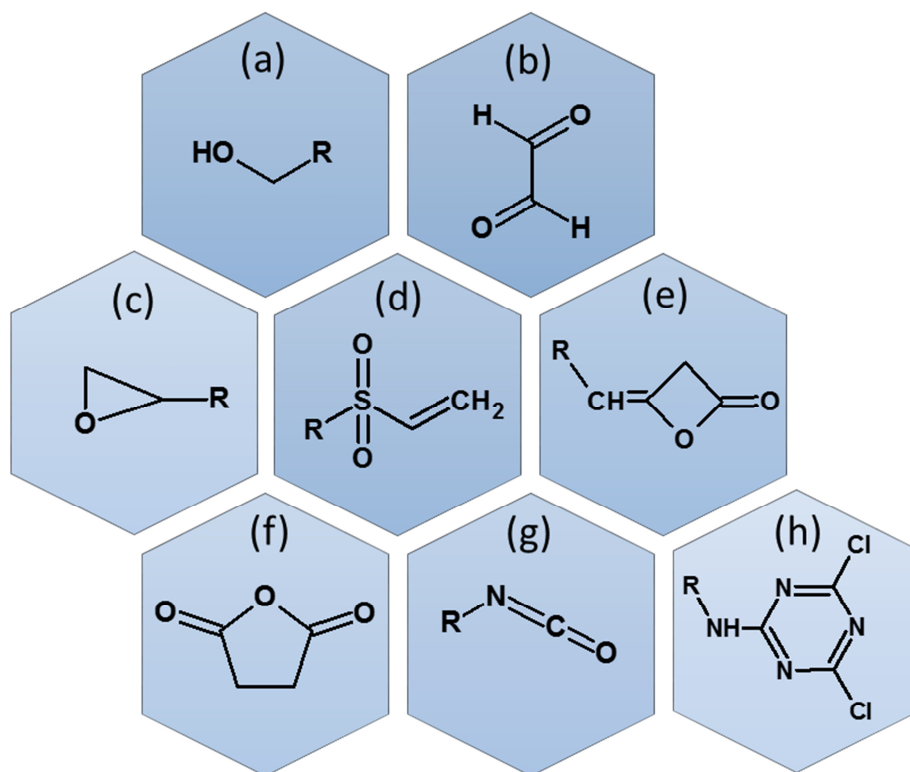


Abbildung 2: Schematische Darstellung verfügbarer funktioneller Gruppen, die im Papierherstellungsprozess mit Cellulose kovalente Bindungen eingehen können, wobei (a) Methylol, (b) Glyoxal, (c) Glycidyl, (d) Vinylsulfon, (e) Diketen, (f) Anhydrid, (g) Isocyanat und (h) Chlortriazin darstellen.[7]

---

Abbildung 2 zeigt einen Überblick über die im Papierherstellungsprozess möglichen einsetzbaren reaktiven Gruppen, die zur Bildung von kovalenten Bindungen im Fasergefüge führen können. Sind in einem Molekül mehr als eine reaktive Gruppe vorhanden, kann eine Vernetzung im Fasergefüge erfolgen.

Die Nassverfestigung von Papierprodukten kann, bezogen auf die eingesetzte Substanz, grob in zwei Segmente eingeteilt werden. Zum einen ist der Einsatz von kleinen Molekülen zur Oberflächenmodifikation der Cellulosefasern und zum anderen der Einsatz von meist kationischen Präpolymeren oder Polymeren möglich. Die kovalente Bindung von kleinen Molekülen, wie polyfunktionale Carbonsäuren oder deren Anhydride, vernetzen Fasern und dienen ebenso dazu die Faserwand zu versteifen.[4, 16-20] Eine Oxidation der Celluloseoberflächen kann zusätzliche Aldehydgruppen generieren, die wiederum intermolekulare Hemiacetal- oder Acetalbindungen knüpfen können.[21] Bei zusätzlichem Einsatz von polymeren Aminen, können durch Vernetzung Imine oder Aminale gebildet werden.[22] Präpolymere und Polymere, die als Nassfestmittel eingesetzt werden, können entweder in der Masse oder über Oberflächenapplikation angewendet werden. Bei Masseanwendung sind diese überwiegend kationischer Natur. Die Vernetzung von Nassfestmitteln ist als schematische Darstellung in Abbildung 3 gezeigt. Die Vernetzung von Nassfestmittel, welche nur mit sich selbst und nicht mit der Cellulosefaser kovalente Bindungen eingehen können, wird als Homo-Crosslinking bezeichnet. Der Mechanismus wird ebenso Protection Mechanismus genannt. (Abbildung 3 (a)).

Man kann sich dabei vorstellen, dass die Polymere bedingt durch den Schwimmhauteffekt hauptsächlich um die Faser- und Fibrillenkreuzungspunkte ein unlösliches Netzwerk bilden. Die Desintegration der Fasern wird dadurch bei Wasserkontakt oder hoher Umgebungsfeuchte erschwert. Das vernetzte Nassfestmittel, das sich wie eine Hülle um die Fasern gelegt hat, erschwert ebenso das Quellen und beschützt (protects) so das Papier. Co-Crosslinking beschreibt die kovalente Verknüpfung von Polymeren mit der Cellulosefaser. Dieser Mechanismus wird auch Reinforcement Mechanismus genannt. (Abbildung 3 (b)). Die kovalente Vernetzung zwischen Nassfestmittel und Cellulosefasern verstärkt (reinforces) das Fasergefüge in nassem Zustand durch Bildung neuer kovalenter Bindungen im Netzwerk, die resistent gegenüber Wasser sind.



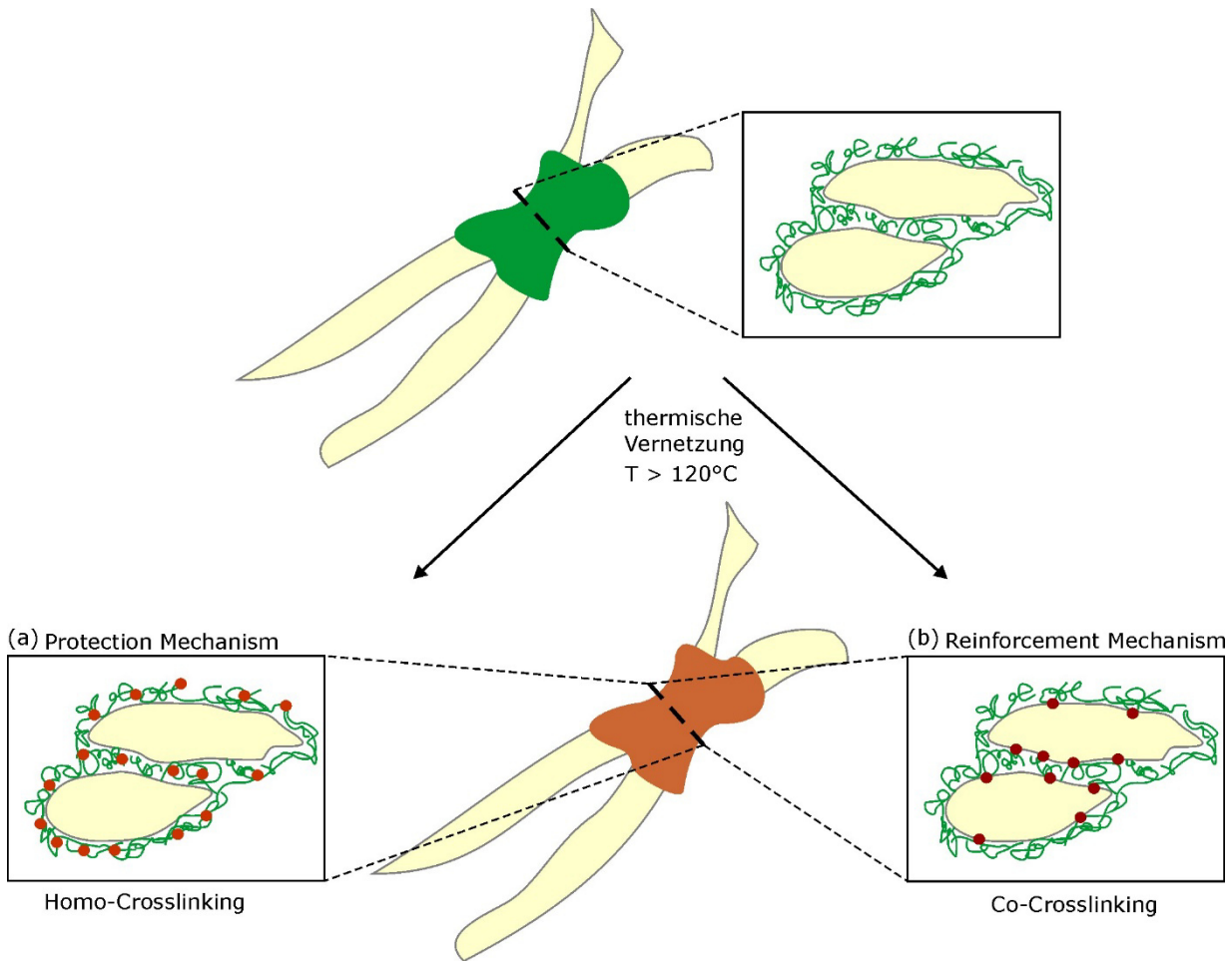


Abbildung 3: Schematische Abbildung der beiden möglichen Mechanismen zur Vernetzung von Nassfestmitteln im Fasergefüge durch thermische Vernetzung über den Protection Mechanism (a) und Reinforcement Mechanism (b); das Nassfestmittel ist grün, die Netzpunkte sind als rote Kreise dargestellt.

Im Allgemeinen wirken alle Nassfestmittel, die über den Reinforcement Mechanismus vernetzen auch zu einem gewissen Grad über den Protection Mechanismus, da diese Nassfestmittel meist auch mit sich selbst vernetzen können.[8] Ein Additiv, das als Nassfestmittel eingesetzt werden kann, wirkt mindestens nach einem der folgenden Mechanismen:[3]

- Neue Bindungsknüpfungen
- Entstehung von wasserresistenten Bindungen
- Schutz und Verstärkung bereits bestehender Bindungen
- Netzwerkbildung eines Materials, das physikalisch mit den Fasern und Fibrillen interagiert



Eine Steigerung der Nassfestigkeit ist durch kovalente Vernetzung, aber ebenso durch physikalische Interaktion des Additivs mit den Cellulosefasern möglich. Zahlreiche Nassfestmittel benötigen eine Reifezeit nach der Papierproduktion zur vollen Ausbildung der Nassfestigkeit.[22] Da im Allgemeinen hydrophile Präpolymere oder Polymere als Nassfestmittel eingesetzt werden, haben diese keinen Einfluss auf den Leimungsgrad des Papiers und wirken sich dementsprechend nicht auf die Absorptivität des nassfesten Blattes gegenüber wässrigen Medien aus. Nassfestmittel können sich durchaus positiv auf die Trockenfestigkeit auswirken, wobei Trockenverfestiger mit Ausnahme des Poylvinylamins nicht zu einer Nassfestwirkung beitragen.[23]

## 2.4 Nassfestmittel auf Basis von Formaldehyd

Auf Formaldehyd basierende Nassfestmittel werden typischerweise bei Banknotenpapier, Dekorpapieren, Etikettenpapier und Papier für Landkarten verwendet. Formaldehydharze werden darüber hinaus auch als Vernetzer in Streichfarben und in der Produktion von Sperrholz sowie von Spanplatten eingesetzt. In der Herstellung von industriellen Vliesstoffen finden diese ebenso Anwendung.[24] Im Bereich der Nassverfestigung von Papieren werden hauptsächlich Harnstoff-Formaldehydharze und Melamin-Formaldehydharze angewendet. Abbildung 4 zeigt die chemischen Reaktionen, die bei der Herstellung von Harnstoff-Formaldehydharzen ablaufen.

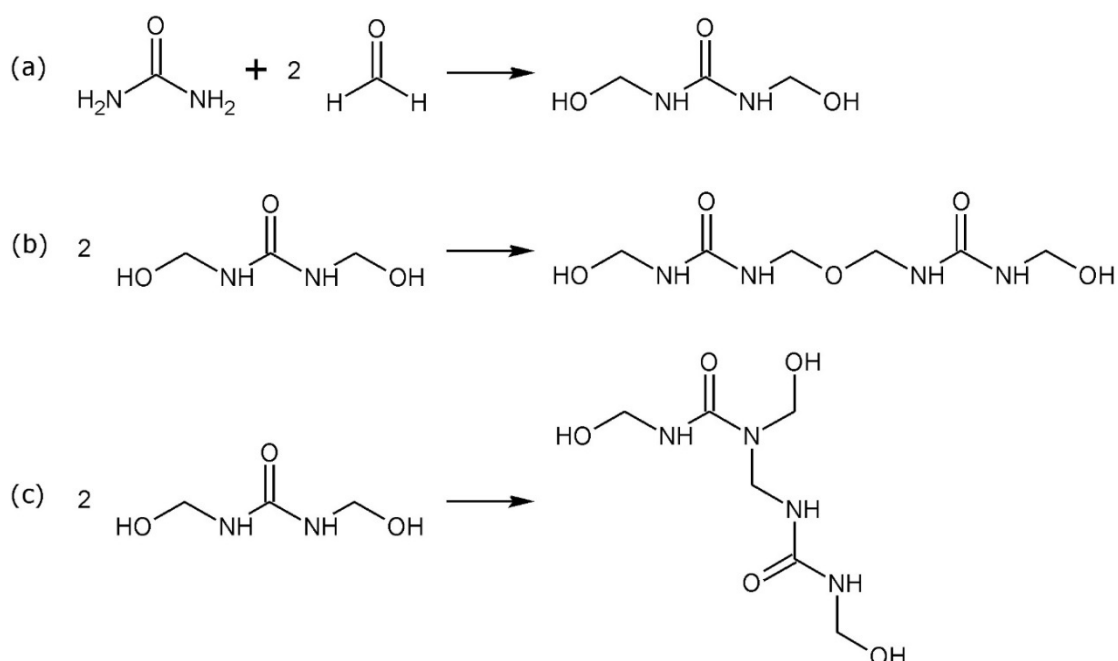


Abbildung 4: Methylierung (a), Kondensation über Bildung von Etherbindungen (b) und Kondensation über Bildung von Methylenbindungen (c), bei der Herstellung von Harnstoff-Formaldehydharz.[24]

---

Möglich sind der alkalisch-saure Prozess und der hochsaure Prozess. Beim alkalisch-sauren Prozess erfolgt zunächst eine alkalische Methylierung, anschließend eine saure Kondensationsreaktion über Bildung von Ether- und Methylenbindungen und schließlich die Neutralisation und Zugabe des letzten Anteils an Harnstoff. Der hochsaure Prozess beginnt mit der Methylierung und Kondensation in stark saurem Umfeld mit starkem Überschuss an Formaldehyd. Im zweiten Schritt wird über Anpassung des pH-Wertes auf etwa 5 und zusätzlicher Dosierung von Harnstoff ein gewünschtes Formaldehyd/Harnstoff Verhältnis erhalten. Nach der finalen Neutralisation wird die ausstehende Menge an Harnstoff dosiert. Typischerweise werden Harnstoff-Formaldehydharze mit einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:2 (Harnstoff:Formaldehyd) angeboten.[78] Die Vernetzung im Papierherstellungsprozess und schließlich die Ausbildung der Nassfestigkeit erfolgt nur über Homo-Crosslinking. Dies wurde in verschiedenen Versuchen bewiesen.[25, 26] Harnstoff-Formaldehydharze sind hochvernetzte Polymere, die in saurem Umfeld reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit Erhöhung der Temperatur und es wird dabei ein relativ unelastisches kristallines Polymernetzwerk gebildet. Die hohe Steifigkeit verleiht Papier- und Textilprodukten eine hohe Festigkeit, welche sich durch eine hohe Stabilität bei hohen Temperaturen und hoher Flammfestigkeit auszeichnet. Da Harnstoff-Formaldehydharze ungeladen sind, werden diese hauptsächlich über die Oberfläche appliziert, da sonst die Retention nicht gewährleistet ist. Eine effektive Anwendung finden die Harnstoff-Harze bei pH-Werten zwischen 4 und 6 bei typischen Dosiermengen von 0,5 bis 3 Gew.-%. Trotz der kostengünstigen Methode Papier über Harnstoff-Formaldehydharze nassfest auszurüsten, bleibt die Einschränkung, dass die Technologie nicht bei mit  $\text{CaCO}_3$  gefüllten Papieren angewendet werden kann, da in saurem pH Bereich gearbeitet wird.

Melamin-Formaldehydharz-Precursoren werden durch Methylierung von Melamin mit Formaldehyd hergestellt.[27] Abbildung 5 zeigt den schematischen Ablauf der Herstellung von Melamin-Formaldehydharz. Um eine verbesserte Retention im Fall einer Masseanwendung zu gewährleisten, werden die Melamin Präpolymere mit Säure aktiviert und durch die Protonisierung der primären Amine kationisch. Dabei werden Kolloide geformt, die etwa 20 Monomereinheiten umfassen (Abbildung 6).[28]

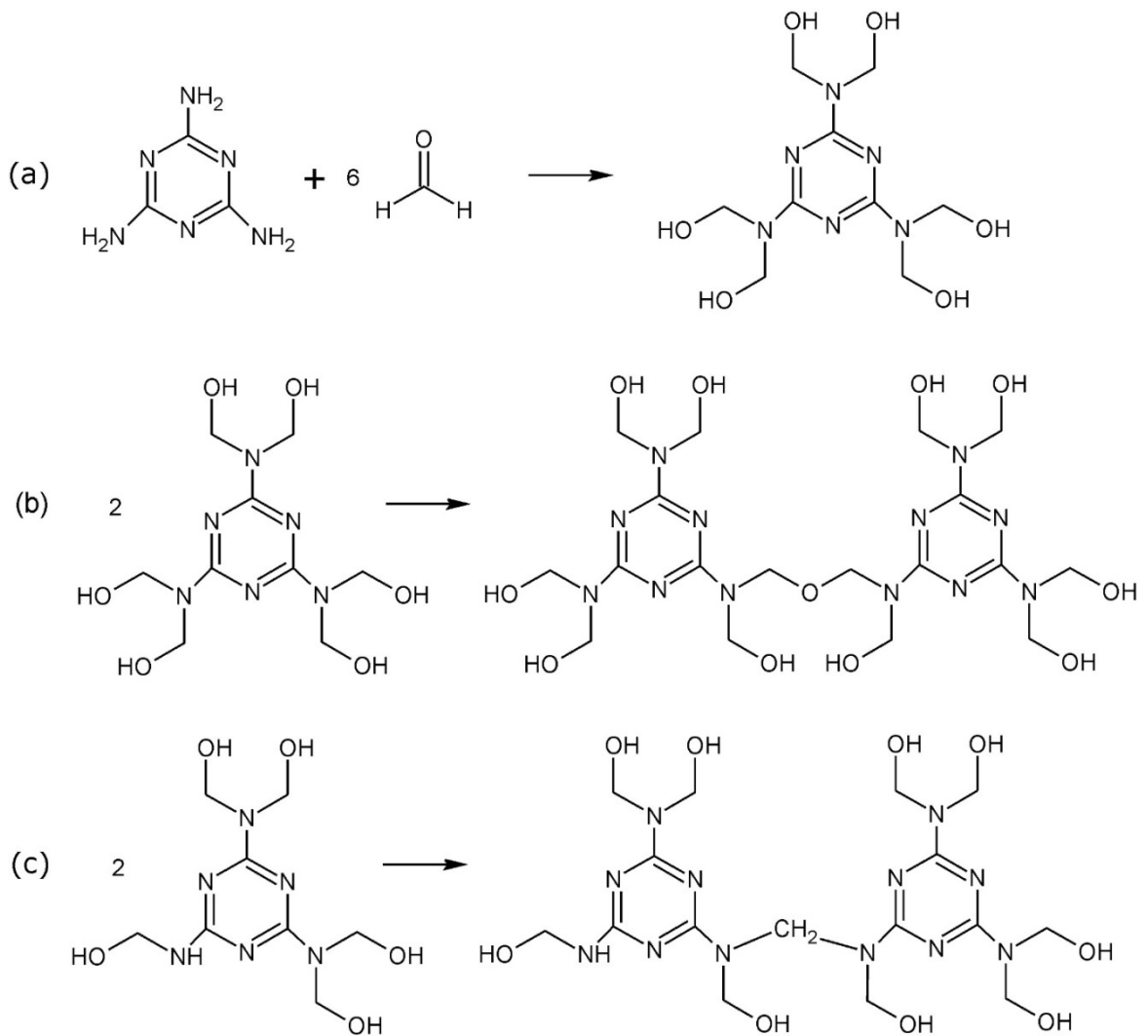


Abbildung 5: Methylolierung (a), Kondensation über Bildung von Etherbindungen (b) und Kondensation über Bildung von Methylenbindungen (c), bei der Herstellung von Melamin-Formaldehydharzen.[28]

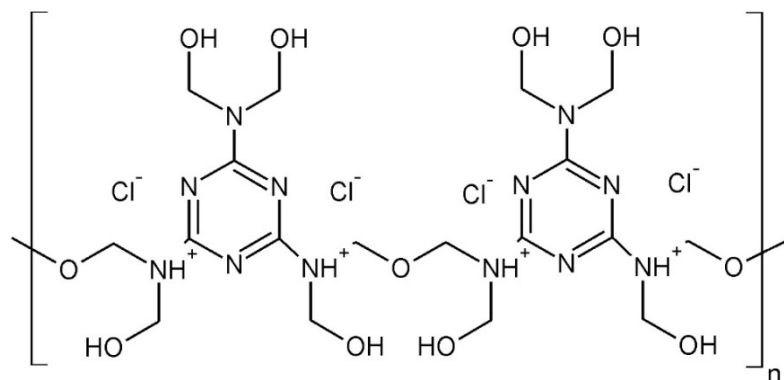


Abbildung 6: Schematische Darstellung des mit Säure aktivierten Melamin-Formaldehyd Präpolymer.[28]

---

Im Verlauf der Vernetzung werden, wie in Abbildung 5 dargestellt, Methylen- und Ether-Bindungen gebildet. Obwohl die Vernetzungsreaktion von Melamin-Formaldehyd sehr ähnlich zu der von Harnstoff-Formaldehyd ist, gibt es Anzeichen, dass auch Vernetzungsreaktionen mit Cellulose stattfinden. Experimente zur Vernetzung mit Methyl- $\alpha$ -Glucosid zeigen, dass eine kovalente Verknüpfung mit den Hydroxylgruppen der Cellulose möglich ist.[29] Eine optische Evaluation einer Papierprobe, nach Test der Festigkeit in nassem Zustand, lässt erkennen, dass der Bruch in der Faserwand stattfindet und nicht an den Faser- zu Faserkontaktpunkten. Dies kann ein Hinweis auf die Vernetzung von Melamin-Formaldehyd mit Cellulose sein.[30] Ebenso beschreibt H.H. Espy sowohl den Protection- als auch den Reinforcement-Mechanismus bei Vernetzung von Melamin-Formaldehyd im Fasergefüge.[8] Einen weiteren Beitrag zur Nassfestwirkung bringt die Bildung von unlöslichen Komplexen zwischen Hemicellulosen der Faseroberfläche und dem Melamin-Formaldehydharz.[31] Der Anwendungsbereich bezogen auf pH - Wert liegt bei 4,5 bis 6 bei Dosiermengen von 0,5 bis 5 Gew.-%.[8] Formaldehydharze können ebenfalls in Streichfarben appliziert werden. Hierbei zeigt sich eine verbesserte Bedruckbarkeit, bedingt durch besseres Nassrupfen und Tintenfixierung, und eine Erhöhung der Helligkeit, bedingt durch den unterstützenden Effekt der optischen Aufheller.[32]

## **2.5 Nassfestmittel auf Basis von Epichlorhydrin**

Eine wichtige Klasse der Nassfestmittel stellen die Epichlorhydrin-Harze dar. Unterschieden werden diese anhand der eingesetzten Basispolymere, wobei die wichtigsten Vertreter Polyamidoamine (PAA), Polyalkylenpolyamine (PAPA) und Aminpolymere (AP) sind.[33]

Polyalkylenpolyamin-Epichlorhydrin wird durch direkte Umsetzung von Polyalkylenpolyamin mit Epichlorhydrin synthetisiert. Hierbei sind nur primäre Amingruppen vorhanden. Aminpolymer-Epichlorhydrin entstehen durch Polymerisation von monomeren Aminen und anschließender Alkylierung und Vernetzung mit Epichlorhydrin. Diese Gruppe umfasst Polymere auf Basis von Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Epoxymonomere. Die Nassfest-Effektivität auf der Basis eingesetzter Masse an Nassfestmittel bezogen auf trockenen Faserstoff steigt von PAPA-Epichlorhydrin Harzen zu PAA-Epichlorhydrin. AP-Epichlorhydrin Harze der Epoxy-Typen können eine noch größere Effektivität zeigen. Der große Unterschied zwischen allen Epichlorhydrin-Harzen liegt im Reaktionspartner und dessen Aminspezies. Primäre Amine reagieren mit

Epichlorhydrin und bilden Chlorhydroxypropyl substituierte sekundäre Amine. Diese wiederum können mit einem zweiten Mol an Epichlorhydrin reagieren. Nur wenige der kommerziell erhältlichen Epichlorhydrin-Nassfestmittel basieren auf primären Aminpolymeren. Hauptsächlich werden Basispolymere mit sekundären Aminen, die sogenannten Polyamidoamine eingesetzt. Diese werden durch Polykondensation von Aminen, wie z.B. Diethylentriamin und einer Disäure, wie z.B. Adipinsäure oder deren Ester gebildet (siehe Abbildung 7).

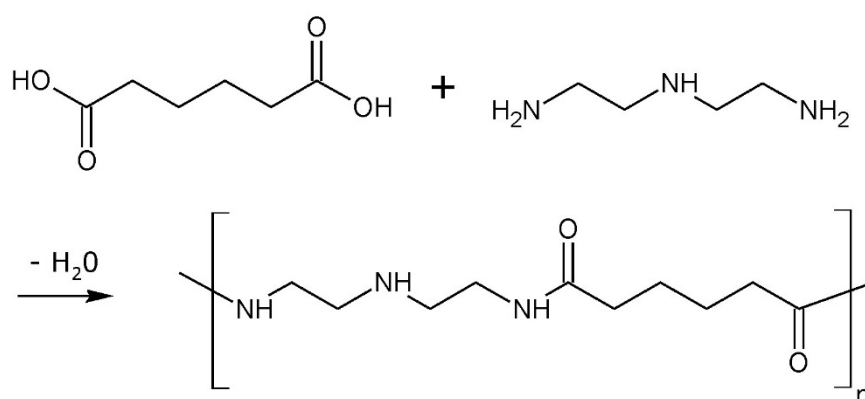


Abbildung 7: Polykondensation von Diethylentriamin mit Adipinsäure.[36]

Dieser Precursor enthält primäre und sekundäre Amine, wobei nur etwa 5 % der Amine primäre Amine an den Endgruppen der Polymere ausmachen.[8]

Das Präpolykondensat reagiert, wie in Abbildung 8 dargestellt, mit Epichlorhydrin (a) und dabei bilden sich tertiäre Aminchlorhydrine (b), die in der Lage sind einen Ringschluss einzugehen, wobei wiederum das reaktive 3-Hydroxy-Azetidiniumsalz entsteht (c).[33]

Tertiäre Amine reagieren mit Epichlorhydrin durch eine initiale Öffnung und darauffolgendem Schließen des Epoxid-Rings mit einem Abgang eines Chloridions. Dabei wird ein Glycidyl-(2,3 Epoxypropyl)-Ammoniumsalz gebildet. Harze auf Basis von tertiären Aminen werden Epoxid-Harze genannt.[33] Den größten Anteil der Epichlorhydrin basierenden Nassfestmittel bilden die Polyamidoamin-Epichlorhydrinharze. Das 3-Hydroxy-Azetidiniumsalz, verleiht dem Nassfestmittel eine hohe Reaktivität, pH Stabilität und den kationischen Charakter, der sich wiederum positiv auf die Eigenretention im Blattbildungsprozess auswirkt.[8]

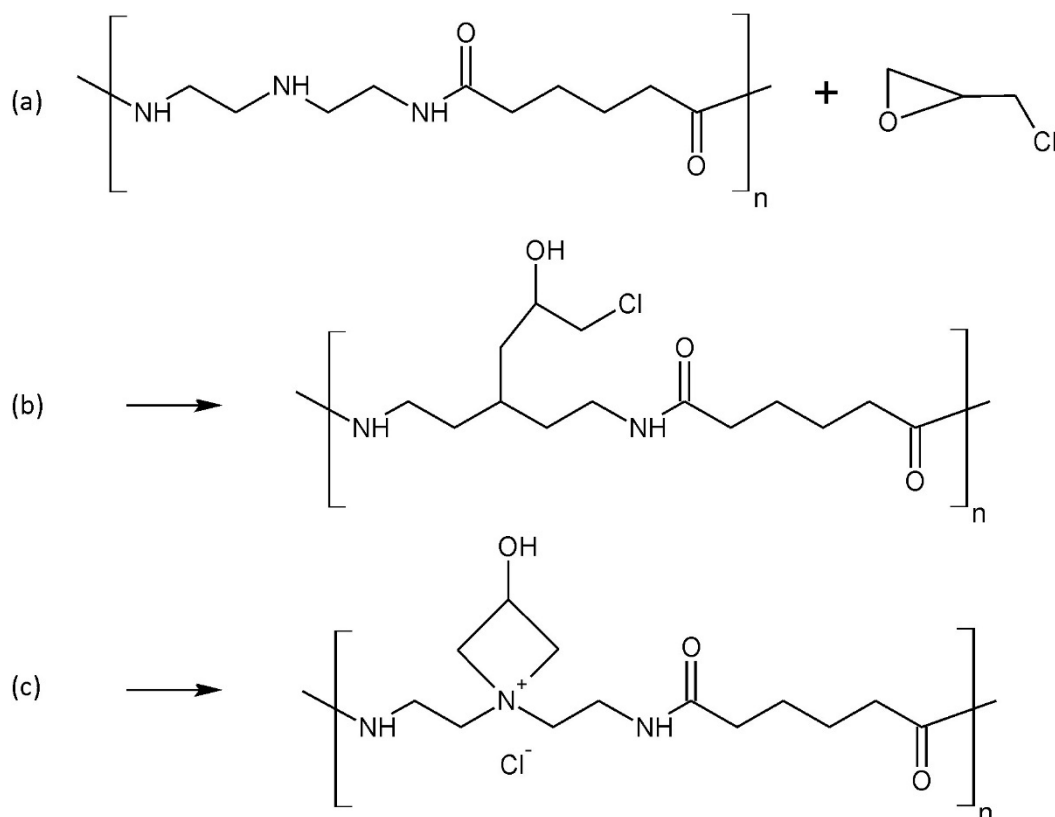


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Reaktion des Polyamidoamin mit Epichlorhydrin (a), der Formation des tertiären Aminchlorhydrin (b) und der Ausbildung des 3-Hydroxy-Azetidiniumsalz (c) durch Ringschluss.[36]

Die zwei wichtigsten Parameter zur Charakterisierung von PAAE-Harzen sind das Molekulargewicht und die Anzahl der Azetidiniumfunktionalitäten. Um die Performance von PAAE-Harzen im Prozess der Nassverfestigung zu beurteilen, wird die Struktur-Aktivitäts Beziehung ermittelt, die das Molekulargewicht und den molaren Anteil an Azetidiniumfunktionalitäten umfasst. Die beste Nassfestigkeit kann beim Einsatz von Harzen erzielt werden, wenn diese ein hohes Molekulargewicht und einen hohen Anteil an Azetidiniumsalz haben. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) von kommerziellen PAAE-Harzen liegt in etwa bei 1.000.000 g/mol, wobei der Gyrationsradius vergleichbar ist mit einem Poly-(Diallyldimethylaluminiumchlorid), von einem  $M_w$  von etwa 300.000 g/mol. Dies zeigt, dass PAAE Moleküle hohe dichte Strukturen in wässriger Umgebung aufweisen, was durch die vernetzte Struktur der Polyamidoaminketten begründet ist (Abbildung 9). Da hochmolekulare PAAE-Harze eine bessere Nassfest-Performance zeigen, kann durch Entfernen der niedermolekularen Bestandteile, die Effektivität von PAAE Nassfestmitteln deutlich verbessert werden. Im Verlauf der Reife der PAAE-Harze im Fasergefüge erhöht sich die Glasübergangstemperatur und die Beweglichkeit der Ketten reduziert sich. Sobald die

Mobilität der Ketten abnimmt, verringert sich auch die Wahrscheinlichkeit, dass Chlorhydringruppen in Kontakt mit reaktiven Amingruppen kommen können, bis schließlich die Vernetzungsreaktion zum Erliegen kommt. Harze mit hohem molarem Anteil an Azetidiniumfunktionalitäten und hohem Mw vor Beginn der Vernetzungsreaktion weisen eine effektivere Vernetzung zu höheren Vernetzungsdichten auf, bis diese zum Erliegen kommt. Dadurch werden höhere Nassfestigkeiten erzielt.[34, 35]

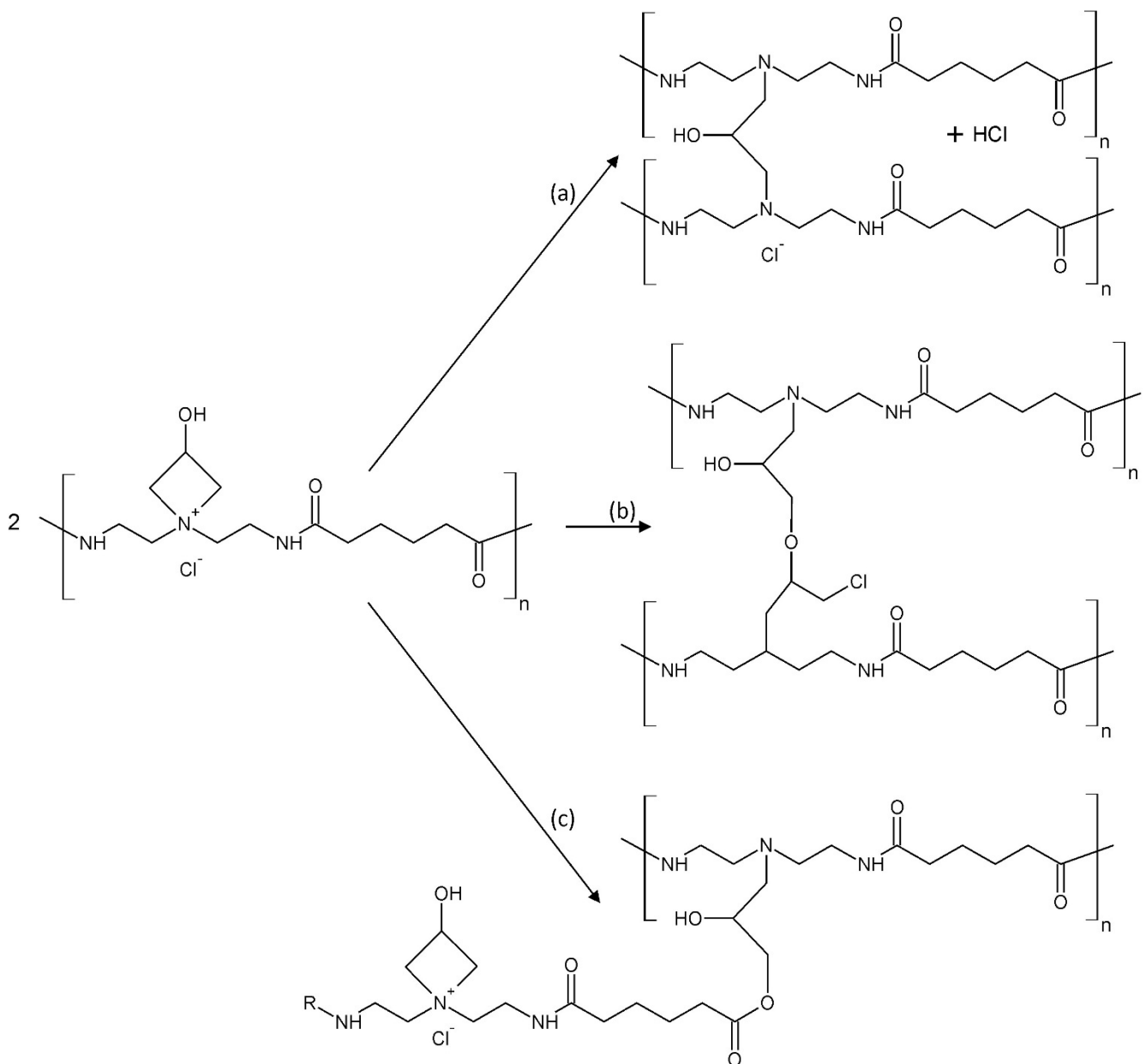


Abbildung 9: Inter- und Intramolekulare Vernetzung von PAAE-Molekülen über Reaktion der Azetidiniumfunktionalität mit sekundären Aminen (a), Hydroxylgruppen (b) und Carboxylendgruppen (c).[8, 38, 75]

Das reaktive Azetidinium ist in der Lage mit Carboxylgruppen der Cellulose eine kovalente Bindung einzugehen. Einige Studien vermuten ebenso eine Vernetzung des PAAE mit den Hydroxylgruppen der Cellulose. Allerdings konnte diese Bindung nicht nachgewiesen werden. Die Azetidiniumfunktionalitäten vernetzen mit sekundären Aminen anderer PAAE Moleküle. Das leicht basische tertiäre Amin ist auch in der Lage mit den Hydroxylgruppen oder den Carboxylendgruppen anderer PAAE Moleküle zu reagieren. Die Abbildung 9 verdeutlicht die möglichen intramolekularen Vernetzungsreaktionen. Die Nassfestigkeit wird durch Homo- und Co-Crosslinking, also durch den Protection- und Reinforcement Mechanismus, erzeugt.[8, 36-38]

Betrachtet man das Retentionsverhalten von PAAE im Faserstoff, erkennt man, dass bei einer Dosiermenge von 0,5 Gew.-% PAAE bezogen auf trockenen Faserstoff mindestens 80 % davon im Fasergefüge retendiert werden. Bei höherer Dosierung sinkt der Anteil an retendiertem PAAE exponentiell. Die Nassfestigkeit steigt direkt proportional mit steigender Dosiermenge von PAAE bis 0,3 Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff. Ungefähr ab diesem Punkt fällt die Steigung der Kurve zur Nassfestigkeit ab. In Abbildung 10 sind diese Erkenntnisse schematisch dargestellt.

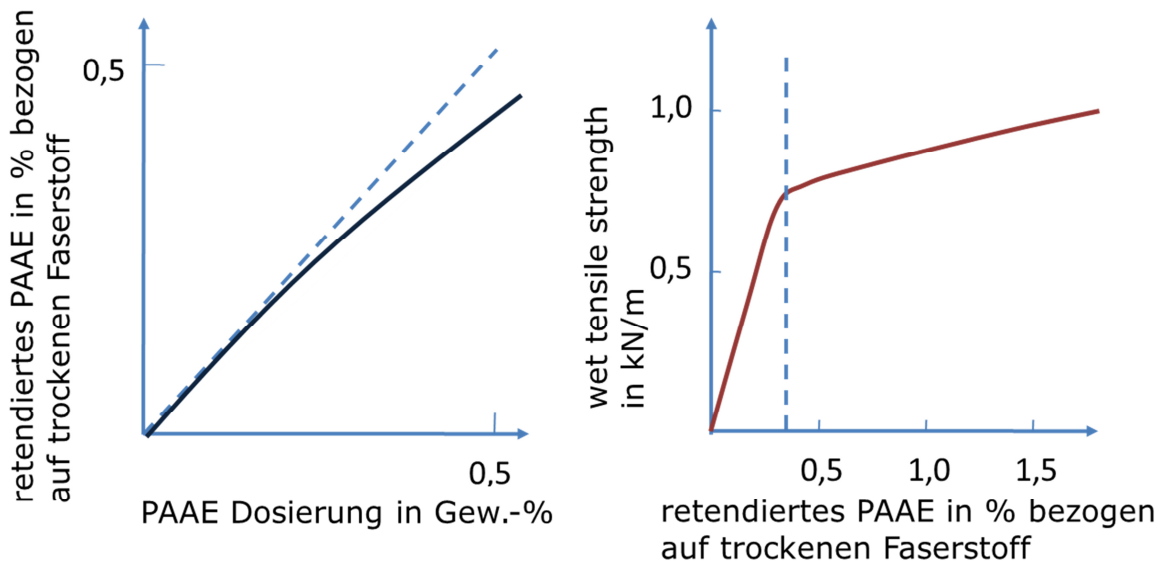


Abbildung 10: Schematische Darstellung der PAAE Dosierung bezogen auf trockenen Faserstoff und der resultierenden Retention im Fasergefüge (links) sowie der Menge an retendiertem PAAE im Fasergefüge und der resultierenden Nassfestigkeit im Papier.[39]

Daraus lässt sich ableiten, dass im ersten Bereich, in dem der Harzanteil im Papier proportional zur Dosiermenge ist, Co-Crosslinking geschieht. Im weiteren Verlauf, sobald die Menge an Carboxylgruppen im Faserstoff mit PAAE-Harz gesättigt ist, findet



---

vorwiegend Homo-Crosslinking statt. Co-Crosslinking ist etwa 15-mal effektiver als Homo-Crosslinking, bezogen auf die Entwicklung der Nassfestigkeit. Bei einer Steigerung an Carboxylgruppen im Faserstoff wird die Retention von PAAE verbessert und zusätzlich die Nassfestigkeit durch vermehrtes Co-Crosslinking effektiver ausgebildet.[39] Neben diesen in der Literatur beschriebenen Erklärungen zum Mechanismus der Nassfestigkeitsentwicklung, wird des Weiteren die Wichtigkeit der Faserbeschaffenheit beleuchtet. Je höher der Fibrillierungsgrad des Faserstoffes ist, desto größer ist die Kontaktfläche zwischen Faser und Harz. Beide Substanzen verflechten sich dadurch deutlich besser und die Nassfestigkeitsentwicklung wird positiv beeinflusst.[40] Je höher der Mahlungsgrad des Faserstoffes ist, desto größer ist die Neigung des PAAE-Harzes an Faserkreuzungspunkten zusammen mit Feinstoffen zu adsorbieren. Dies wirkt sich positiv auf die Nassfestentwicklung aus.[41] Die Effizienz der Nassverfestigung mit PAAE-Harzen kann zum einen durch eine maximale Vorverdünnung vor Dosierung, wobei die Durchmischung bei Zugabe zum Faserstoffstrom verbessert wird, erreicht werden. Außerdem beeinflusst eine Erhöhung des Feinstoffanteils im Faserstoff die Effizienz der Nassverfestigung positiv, da eine größere Oberfläche und Anzahl an Carboxylgruppen der Cellulose zur Adsorption zur Verfügung steht und dadurch eine größere Menge an PAAE im Fasergefüge retendiert werden kann. Schließlich ist die Verwendung von frischen PAAE-Harzen zu empfehlen, da mit steigender Lagerzeit des PAAE-Harzes der Anteil an reaktiven Azetidiniumfunktionalitäten durch intra- und intermolekulare Vernetzung sinkt. Negativ wirkt sich die Anwesenheit von Ligninsulphonaten im Faserstoff aus, da diese mit PAAE reagieren und dieser Anteil an PAAE keinen Beitrag zur Nassverfestigung mehr leisten kann.[42, 43]

Der Wechsel von der sauren zur neutralen Fahrweise in der Papierproduktion, war der treibende Faktor zur Entwicklung eines Nassfestmittels, das in neutralen bis leicht alkalischen Bedingungen effizient einsetzbar ist. Das erste PAAE-Harz wurde in den 1950er Jahren entwickelt und wurde KYMENE® 557 genannt.[44] Je nach Papiersorte wird zwischen unter 1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff dosiert. Neben der Anwendung als Nassfestmittel, werden PAAE-Harze als Retentionshilfsmittel von anionischen Störstoffen, als Krepp-Agens in der Tissue-Produktion und zur Verbesserung der Druckeigenschaften im Offsetdruck in der Produktion von Zeitungspapier oder Liner eingesetzt.[36, 45] Darüber hinaus hat der Einsatz von PAAE positive Effekte auf die Entwässerung sowie die Fein- und Füllstoffretention.[46] PAAE-Harze sind in einem pH - Bereich zwischen 4 und 9 effektiv, wobei die beste Performance bei leichtem alkalischen pH erzielt wird.[2]

---

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Nassfestwirkung bei Applikation von Epichlorhydrin-Harzen bietet die Dosierung von zusätzlicher Carboxymethylcellulose (CMC). Der erhöhte Anteil an Carboxylgruppen verbessert die Retention des kationischen Nassfestmittels und bietet zusätzliche Möglichkeit zum Co-Crosslinking. Die Carboxylgruppen in der Carboxymethylcellulose befinden sich in C2, C3 und C6 Position. Bei Dosierung von CMC zum Faserstoff wird ein Teil des CMC irreversibel an der Faseroberfläche adsorbiert. Dies wird durch entstehende Wasserstoffbrücken zwischen der Faseroberfläche und den Anhydroglucoseeinheiten der CMC erklärt. Dadurch kann eine Verdoppelung der adsorbierten Menge an PAAE auf die Faseroberfläche erzielt werden. Hinsichtlich der resultierenden Nassfestigkeit des Papiers, kann sogar eine Vervierfachung erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit um den Anteil an Carboxylgruppen zu erhöhen, stellt die direkte Carboxymethylierung des eingesetzten Faserstoffes dar.[47]

Alternativ zur Dosierung von CMC zum Faserstoff und anschließender Dosierung des PAAE, können CMC-PAAE Komplexe appliziert werden. Je nach Verhältnis der Komponenten in der Komplexbildung kann die Ladung eingestellt werden. Durch Anwendung der CMC-PAAE Komplexe kann, je nach Höhe der Salzkonzentration im Stoffsystem, die Trockenfestigkeit um 50 – 70 % und die Nassfestigkeit um 100 – 110 %, unabhängig von der Größe der Polyelektrolytkomplexe, gesteigert werden.[48, 49] Sequentielle Adsorption von CMC und PAAE auf die Cellulosefaser führt zur Bildung von bis zu vier Multilagen. Hinsichtlich der zu erzielenden Trocken- und Nassfestigkeit ist die Anwendung von Komplexen vergleichbar zur Multilagentechnologie.[50] Grundsätzlich können weitere anionisch geladene Polymere, die Carboxylgruppen tragen, zur Verbesserung der PAAE Adsorption eingesetzt werden.[51] Darüber hinaus lässt sich die Nassfestperformance von PAAE durch den Einsatz von Cellulosenanofibrillen steigern. Diese weisen eine höhere anionische Ladung auf als Cellulosefasern selbst.[52]

Eine weitere Möglichkeit die Nassfestigkeit bei Applikation von PAAE-Harzen zu steigern, stellt die Modifikation der Cellulose dar. Die Oxidation mittels Dichromat in oxalsaurer Umgebung oder mit Natriumhypochlorit, Natriumbromid und katalytischen Mengen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxy-Radikal (TEMPO) erhöht die Menge an Aldehyd- und Carbonsäuregruppen auf der Cellulosefaser, was zu einer verbesserten Möglichkeit zur Adsorption des PAAE und damit zu einer effizienteren Vernetzung führt.[21, 53, 54]

## 2.6 Temporäre Nassfestmittel

Temporäre Nassfestmittel werden typischerweise angewendet, um z.B. Toilettenpapier nassfest auszurüsten. Da dieses nach Gebrauch deutlich an Nassfestigkeit verlieren soll, um das Kanalsystem nicht zu verstopfen, werden hauptsächlich Substanzen verwendet, die zwar kovalente Bindungen mit sich und/oder der Cellulosefaser eingehen können, diese jedoch relativ leicht wieder gespalten werden können. Vertreter dieser Klasse an Additiven sind mindestens bifunktionale Aldehyde, die in der Lage sind Halbacetal- und Acetalbindungen mit den Hydroxylgruppen der Celluloseoberfläche einzugehen. Stellvertretend für alle temporären Nassfestmittel zeigt die Abbildung 11 die Acetalbildung von Cellulose mit Glyoxal.

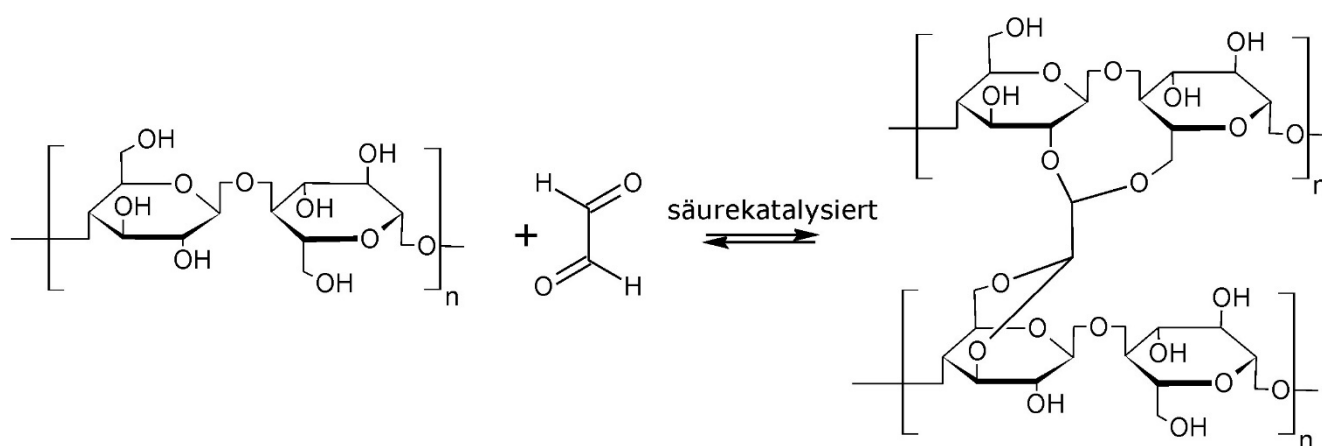


Abbildung 11: Acetalbildung von Glyoxal mit Cellulose.[99]

Ursprünglich aus der Textilindustrie kommend, wurde Glyoxal auch in der Papierindustrie als Nassfestmittel eingesetzt. Weitere Vertreter dieser Klasse stellen Glutaraldehyd, Succinaldehyd, Dialdehydstärke und glyoxaliertes Polyacrylamid dar. Acetale sind in neutraler und alkalischer Umgebung stabil. Je höher die Trocknungstemperatur bzw. Reaktionstemperatur ist, desto weiter ist das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben, was wiederum eine positive Beständigkeit der Nassfestwirkung ergibt. Acetal- und Hemiacetalbindungen sind jedoch sensitiv gegenüber Wasser. Mit Glyoxal vernetzte Papiere werden, bedingt durch die verringerte Mobilität der Cellulosemoleküle, spröder und verlieren an Dauerbiegefestigkeit. Die Vernetzung aller temporären Nassfestmittel erfolgt nach dem Reinforcement Mechanismus.[55-58]

Glyoxaliertes Polyacrylamid wird durch teilweises Vernetzen, von meist kationischem Polyacrylamid von geringem Molekulargewicht, mit Glyoxal hergestellt. Der Vernetzungsgrad wird über die resultierende Viskosität eingestellt und kontrolliert. Um

anschließend ein weiteres Vernetzen zu verhindern, wird der pH - Wert in den sauren Bereich verschoben.[59] Glutaraldehyd und Succinaldehyd können prinzipiell wie Glyoxal angewendet werden. Mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen in der C-C-Reihe verringert sich, im Vergleich zu Glyoxal, die Reaktivität zur Bildung von Hemiacetalbindungen mit Cellulose, wobei hingegen die vernetzten Papiere weniger Sprödigkeit aufweisen und eine höhere Dauerbiegefestigkeit aufweisen. Dialdehydstärke (DAS) wird durch Kochen von Stärke mit Periodsäure erhalten, wobei benachbarte Hydroxylgruppen tragende Kohlenstoffatome (C2 und C3) zur Aldehydspezies oxidiert werden. (siehe Abbildung 12)

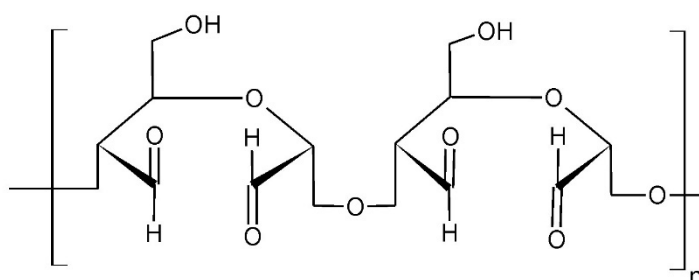


Abbildung 12: Strukturformel von Dialdehydstärke.[99]

Durch Reaktion von Dialdehydstärke mit Carboxymethyltrimethylammoniumchlorid Hydrazid in Wasser entsteht kationische Dialdehydstärke. Nachteil der DAS stellt die Emission von Iod über das Kreislaufabwasser dar.[60]

## 2.7 Alternative Additive zur Vernetzung und deren Mechanismen

Neben den heute konventionell eingesetzten Nassfestmitteln, gibt es einige alternative Wege, die in der Literatur besprochen worden sind, um Papierprodukten Nassfestigkeit zu verleihen. Multifunktionale Carbonsäuren und deren Anhydride wurden in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts ursprünglich in der Textilindustrie eingesetzt, um Baumwollstoffe resistenter gegen Knittern zu machen. Die Veresterung von Cellulose mit Anhydriden ist eine gängige chemische Reaktion bei der Herstellung von Papier. Dazu gehört die Leimung von Papier, wobei Cellulose mit Alkenylsuccinicanhydrid (ASA) verestert wird. Zu den Vertretern der multifunktionalen Carbonsäuren und deren Anhydride, die zur Nassverfestigung von Papierprodukten eingesetzt wurden, gehören Benzophenon-Tetracarbonsäure (BTA), Benzophenon-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (BTD), 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure (BTCA), Tricarallylsäure (TCA) und Poly-Maleinsäure (PMA).[16-20, 61, 62] Abbildung 13 zeigt schematisch und beispielhaft an

BTCA die Vernetzung von Polycarbonsäure mit Cellulose durch Bildung von Esterbindungen.

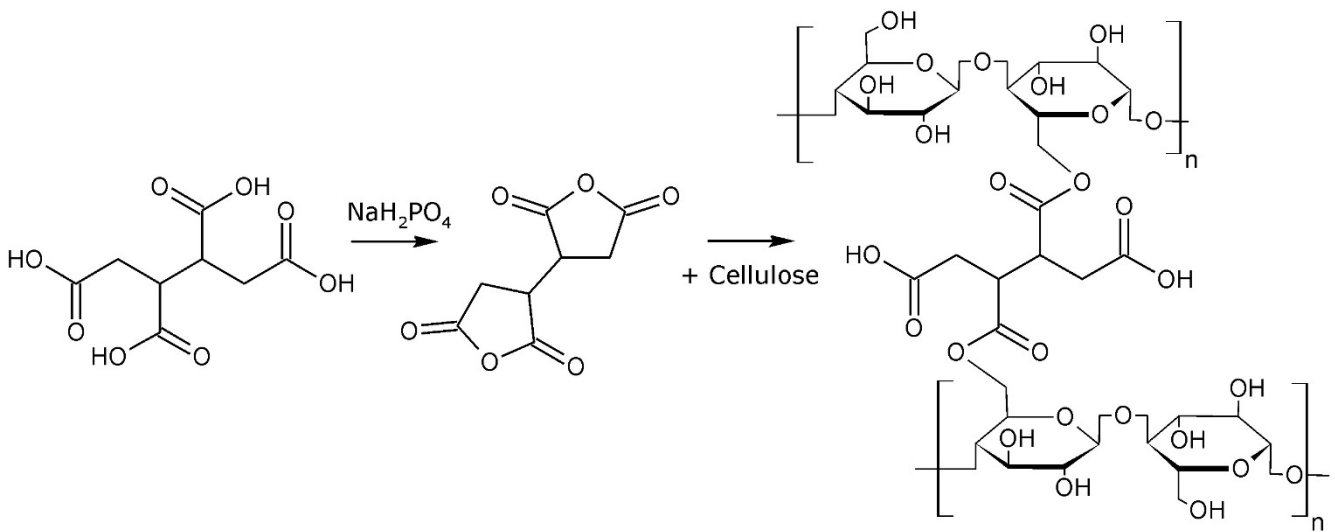


Abbildung 13: Vernetzung von Cellulose mit BTCA durch Bildung von Esterbindungen.[18]

Kritisch für die thermische Vernetzung von diesen Molekülen ist die hohe benötigte Reaktionstemperatur von 110 °C und darüber, die beim Trocknungsprozess von Papier kaum erreicht wird. Die Steigerung der Nassfestigkeit geht mit einer Verringerung der Trockenfestigkeit einher. Dies wird durch die Reduktion an möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulosefasern und der Verringerung an Flexibilität der Fasern erklärt. Die Effektivität der Nassfestwirkung ist direkt proportional zur Anzahl an vorhandenen Carboxylgruppen der Vernetzersubstanz. Je mehr Carboxylgruppen zur Verfügung stehen, desto mehr Esterbindungen können durch thermische Vernetzung gebildet werden. Ebenso wird die Dimensionsstabilität positiv beeinflusst, wobei die Papierstruktur spröder wird und die Dauerbiegefestigkeit abnimmt.[63]

Aufgrund der neutralen bzw. anionischen Ladungsverhältnisse und den zum Teil sehr schlechten Löslichkeitseigenschaften in Wasser, ist es ebenfalls nicht möglich diese Verbindungen im Wet-End einzusetzen.

Es gibt außerdem Ansätze die Nassfestigkeit und die Leimung von Papierprodukten mit einem Additiv zu adressieren. Die Literatur beschreibt die Synthese eines Polymers, das in der Hauptkette aus Poly(amide-imid) oder aus Polyamiden besteht. Diese werden zunächst mit Abietinsäure, dem Hauptbestandteil von Baumharz, oder einem ähnlichen Vertreter umgesetzt. Anschließend folgt die Reaktion mit Epichlorhydrin am sekundären

---

Amin. Diese Makromoleküle sind wasserlöslich, kationisch, thermisch vernetzbar und können dem Fasergefüge eine gewisse Hydrophobie verleihen.[64]

Chitosan, strukturell der Cellulose sehr ähnlich, kann zur Steigerung der Trocken- und Nassfestigkeit eingesetzt werden. Das lineare hochmolekulare Aminopolysaccharid besteht aus  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpften 2-Acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-glukopyranose-Einheiten. Chitosan wird durch alkalische Deacetylierung von Chitin, das ein Hauptbestandteil von Krustentieren und Insekten ist, hergestellt. Der Vorteil dieses Biopolymers liegt darin, dass es bioabbaubar ist und somit im Recyclingprozess keine Probleme bereitet. In leicht saurer Umgebung zeigt Chitosan, bedingt durch die primäre Aminfunktionalität, einen kationischen Charakter. Unterschiedliche Applikationen von Masseanwendung bei pH 5 zur anschließenden Ausfällung auf der Faser bei pH 10, bis zur Oberflächenapplikation über Sprayanwendung, wurden hinsichtlich der Nassfestentwicklung untersucht. Die Nassfestigkeit scheint durch kovalente Amid-Bindungen auf der Faseroberfläche erzeugt zu werden. Die Eigenschaft der Eigenkondensationsreaktion, sowie die hohe Adhäsion der Substanz, erhöhen die Resistenz bestehender Faser zu Faserbindungen über den Protection-Mechanismus. Die relative Nassfestigkeit nach Vernetzung bei 105 °C kann dadurch um 15 bis 28 % gesteigert werden. Mit höherem Molekulargewicht des Chitosan steigt der positive Effekt auf die Nassfestigkeit.[6, 65]

Als eine Alternative zum temporären Nassfestmittel glyoxaliertes Polyacrylamid, wurde Gliadin, ein Weizengluten, modifiziert und anschließend ebenfalls mit Glyoxal umgesetzt. Hierbei wird Gliadin, genauer die polaren Aminogruppen der Seitenketten von Lysin und Arginin, mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GTA) umgesetzt, wobei kationische Ladung in das Weizengluten inkorporiert wird. Der Nassfestmechanismus ist vergleichbar mit den konventionellen temporären Nassfestmitteln. Freie Aldehydgruppen können mit den Hydroxylgruppen der Celluloseoberfläche Hemiacetal- und Acetalbindungen eingehen (Co-Crosslinking). Ebenso kann eine Vernetzung mit den primären Amidgruppen im GTA-Gliadin-Glyoxalharz erfolgen (Homo-Crosslinking). Ein Problem stellt, die im Vergleich zu glyoxaliertem Polyacrylamid geringere Wasserlöslichkeit, dar, was in einer schlechteren Verteilung auf der Faseroberfläche und somit im Faserverbund resultiert.[66] Ein permanentes Nassfestmittel auf Basis von Weizengluten ist das Reaktionsprodukt mit Formaldehyd und Epichlorhydrin. Formaldehyd reagiert zunächst mit den freien Amingruppen der Proteine in den Seitenketten von Lysin, Arginin, Glutamin oder Asparagin. Anschließend wird dieses Produkt mit Epichlorhydrin umgesetzt.[67]

---

Polymere, die Isocyanatgruppen tragen, sind bekannt für deren Vernetzungseigenschaft. Isocyanate sind in der Lage mit Amin- oder Hydroxylgruppen zu vernetzen. Ein Copolymer aus 2-Methacryloyloxyethylisocyanat und Styrol erhöht die Nassfestigkeit von Papier um etwa 25 %, bei Dosierung von 2 Gew.-% des Polymers.[68] Neben den bereits genannten zahlreichen Möglichkeiten Papier nassfest auszurüsten, gibt es die Möglichkeit Polyethylenterephthalat(PET)-Produkte, wie z.B. Getränkeflaschen, weiter zu verwerten und als Nassfestmittel einzusetzen. Rezykliertes PET wird in seine Oligomere aufgespalten und diese wiederum mit verschiedenen funktionellen Monomeren zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird Copolymer-Polyester genannt.[69] Weitere Versuche zur Nassverfestigung von Papierprodukten wurden mit strahlungsinduzierter Vernetzung der Cellulose, der Anwendung von kationischem AcetalDEXTRAN, DEXTRAN-Diethylacetal sowie Aluminiumhydroxidgel gemacht.[70-74]

## **2.8 Einschränkungen der konventionell eingesetzten Nassfestmittel**

Jedes der bisher genannten Nassfestmittel, sei es konventionell eingesetzt oder eine im Labormaßstab getestete Substanz, hat einen oder mehrere Nachteile in Verarbeitung, Anwendung, umweltrelevanten Aspekten, Nassfestperformance oder der möglichen Rezyklierung des nassfesten Papierproduktes. Harnstoffformaldehyd-Harze sind auf Grund der hohen Vernetzungsdichte nicht flexibel und führen zu einer höheren Sprödigkeit und Steifigkeit des Papiers. Sie können nur in saurem pH Bereich angewendet werden und sind hauptsächlich nur über Oberflächenapplikation einsetzbar. Um die volle Nassfestigkeit auszubilden, wird nach der Papierproduktion noch eine gewisse Reifezeit, in der die Vernetzungsreaktion komplett umgesetzt wird, benötigt. Die größte Limitierung stellt freies Formaldehyd dar, das sich im Harz bzw. im finalen Produkt befindet.[24, 75] In den 1980er Jahren kam Formaldehyd in den Fokus der Umweltbehörden. Die potentielle Karzinogenität von Formaldehyd stellte ein immer größeres Problem bei der Herstellung und dem Gebrauch von Formaldehydharzen dar. Seit dieser Zeit wird kontinuierlich daran gearbeitet, das freie Formaldehyd im Harz sowie das Ausbluten von Formaldehyd aus dem Fertigprodukt zu minimieren. Die hydrolytische Degradation des Harzes in feuchter und saurer Umgebung von hauptsächlich Methylenbindungen führt zur Formaldehyd Emission. Die Gesetzgebung reagierte darauf und reglementierte den Gebrauch von formaldehydhaltigen Papieren in Kontakt mit feuchten und fetten Lebensmitteln.[28] Der Anteil an freiem Formaldehyd wird nach der DIN 16746 bestimmt. Die Reduzierung von freiem Formaldehyd erfolgt entweder über Anpassung des molaren Verhältnisses Formaldehyd zu Harnstoff bzw.



Melamin oder über Zugabe von Radikalfängern. Ein geringerer molarer Anteil an Formaldehyd in der Harzformulierung resultiert jedoch in einer schlechteren Nassfestperformance und Langzeitstabilität. Mit Hilfe der Radikalfänger kann das freie Formaldehyd auf null reduziert werden, wobei dann die Nassfestperformance leidet, sich die Haltbarkeit des Harzes deutlich verringert und man mit Ablagerungen rechnen muss.[76, 77] Die Folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die Klassifizierung von Formaldehyd.[78]

Tabelle 1: Übersicht über die Klassifizierung von Formaldehyd von verschiedenen Behörden hinsichtlich der Schädlichkeit für Menschen.[78]

Organisation	Klassifizierung
<b>Europäisches Büro für chemische Stoffe</b>	Kategorie 3-R40 - 'beschränkter Beweis der Karzinogenität'
<b>US-Umweltschutzbehörde</b>	mutmaßlich karzinogen für Menschen
<b>Internationale Behörde der Krebsforschung</b>	Gruppe 1 - 'es gibt ausreichenden Beweis für die Karzinogenität von Formaldehyd in Menschen und Tiere'

PAAE Harze beinhalten problematische niedermolekulare chlorhaltige Nebenprodukte. Epichlorhydrin ist eine sehr reaktive, giftige und karzinogene Substanz. Die Nebenprodukte entstehen durch Hydrolyse von PAAE-Harzen bzw. Epichlorhydrin und es entstehen dabei 3-Monochlor-1,2-propandiol (MCPD) und 1,3-Dichlor-2-propanol (DCP), was in folgender Abbildung schematisch dargestellt wird.

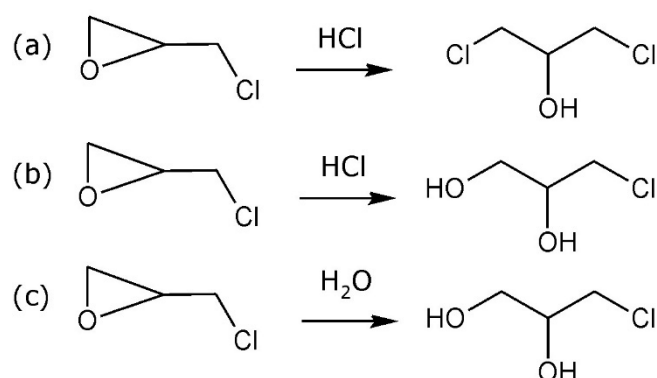


Abbildung 14: Hydrolyse von Epichlorhydrin unter Bildung von 1,3-Dichlor-2-propanol (a) und 3-Monochlor-1,2-propandiol (b).[99]



---

DCP wird als genotoxischer und krebserregender Stoff und MCPD als giftiger sowie krebserregender Stoff klassifiziert. Alle Produkte, die mehr als 0,1 % DCP beinhalten, müssen in der Europäischen Union als giftig und gesundheitsgefährdend gekennzeichnet sein.[79] Der wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der Europäischen Union hat zudem einen Grenzwert von nur 2 µg/kg Körpergewicht pro Tag Aufnahme der Substanz festgelegt. Die anorganischen und organischen chlorhaltigen Substanzen werden mit der Bestimmung des AOX-Wertes ermittelt. AOX steht für adsorbierbare organische Halogene. In Deutschland wurde 1986 ein Gesetz eingeführt, das die Emission von AOX im Abwasser von Firmen, die Abwasser in die Umwelt entlassen, begrenzt. Eine der Haupteinflussgrößen des AOX Wertes im Abwasser basiert auf dem Einsatz von Polyamidoamin-Epichlorhydrinharzen als Nassfestmittel und der Generierung von chlorhaltigen Nebenprodukten. Seitdem gibt es kontinuierliche Bestrebungen die Menge an Nebenprodukten zu reduzieren, ohne die Nassfestperformance der Epichlorhydrinharze signifikant zu schmälern.[80] Der Anteil an AOX von PAAE-Harzen konnte durch unterschiedliche Technologien von 0,8 % auf 0,001 % reduziert werden.[2] Die ersten PAAE Produkte, wie z.B. KYMENE® wurden 1957 eingeführt und werden als die 1. Generation bezeichnet. Durch Reduktion der verbleibenden Monomere und Menge an Nebenprodukten, konnte die 2. Generation Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts eingeführt werden. Bei diesem Prozess der Optimierung wurden die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und der Amingehalt stabil gehalten. Anfang der 90er Jahre wurden weitere Entwicklungen zur sogenannten 3. Generation gemacht, da neue Grenzwerte bezogen auf Nebenprodukte in Papier für Lebensmittelverpackungen, Getränkeverpackungen und Filterpapiere beschlossen wurden. Die Grenzwerte für MCPD liegen in trockenen Lebensmitteln bei 5 ppb und in fetthaltigen Lebensmitteln bei 10 ppb. Der Anteil an Nebenprodukten in PAAE Harzen konnte von 10000 ppm DCP und 3500 ppm MCPD auf 5ppm DCP und 100 ppm MCPD reduziert werden.[81] Zur quantitativen Bestimmung von DCP und MCPD in Papierprodukten, werden Papierproben in Acetonitril extrahiert und die flüssige Phase mittels GC-MS analysiert.[82] Eine Dehalogenierung von PAAE Harzen kann durch die Entfernung von Chloridionen direkt nach der Synthese des Harzes durch Ionenaustausch oder Ultrafiltration erreicht werden.[36] Die Reduktion von Epichlorhydrin in der Reaktionsmischung stellt keine ausreichende Alternative dar. Die entstehenden Harze zeigen dadurch eine deutliche verringerte Nassfestperformance, was wiederum zu einer Erhöhung der Dosiermenge führen würde. Neben den Nachbehandlungen durch Membranfiltration und Ionenaustausch, wird eine mikrobielle enzymgestützte

Dehalogenierung angewendet. Dabei werden die toxischen Nebenprodukte in Natriumchlorid und Kohlenstoffdioxid umgesetzt (siehe Abbildung 15).[83]

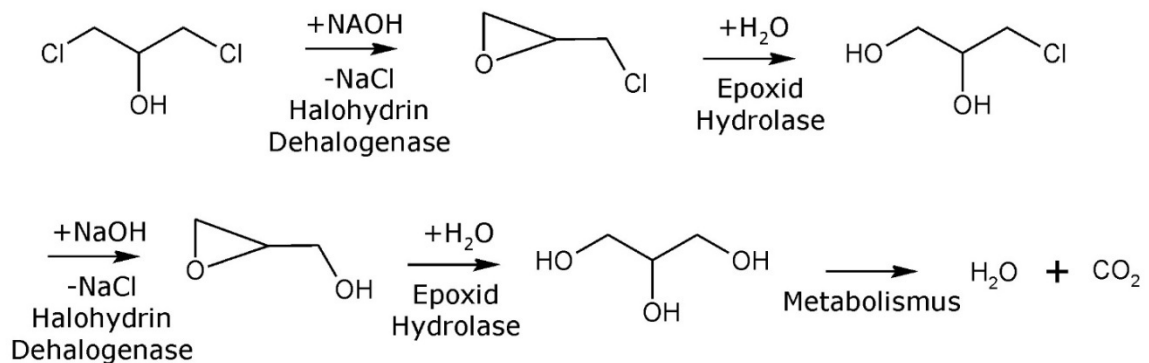


Abbildung 15: Mikrobielle enzymgestützte Dehalogenierung von DCP und MCPD, welche als Nebenprodukte bei der Herstellung von PAAE-Harzen entstehen.[83]

Bei der Lagerung von PAAE-Harzen, kann festgestellt werden, dass die Menge an MCPD mit steigender Lagerzeit im Harz zunimmt. Der Grund hierfür liegt im polymergebundenen MCPD (PB-MCPD). Das Carboxylgruppen tragende Ende eines Polyamidoamin-Polymers reagiert mit Epichlorhydrin und bildet einen MCPD-Ester. Durch Hydrolyse während der Lagerzeit liegt das MCPD wieder als Nebenprodukt vor. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde ein enzymatischer Prozess entwickelt, der im speziellen das PB-MCPD hydrolysiert. Um eine erneute Esterbindung zu verhindern, wird eine Kombination von Alcalase unterstützte Hydrolyse mit anschließender mikrobieller Dehalogenierung durchgeführt. Die Mikroorganismen, die zu diesem Zweck eingesetzt werden, sind *Arthrobacter histidinovorans* und *Agrobacter radiobacter* und nutzen DCP und MCPD zu deren Wachstum.[83]

## 2.9 Polyvinylamin in der Papierindustrie

Polyvinylamin wird durch Polymerisation von N-Vinylformamid und anschließender Teilhydrolyse zu Poly(N-Vinylformamid-co-vinylamin) oder vollen Hydrolyse zu Poly(vinylamin) hergestellt. In Abbildung 16 ist die Reaktionsgleichung schematisch dargestellt.

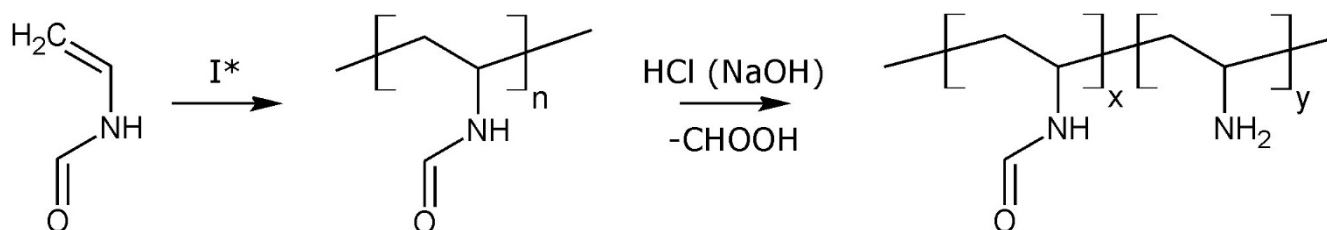


Abbildung 16: Schematische Reaktionsgleichung der Polymerisation von Polyvinylformamid und anschließender Hydrolyse.

Polymere dieser Klasse sind wasserlöslich und je nach Hydrolysegrad und pH-Wert mehr oder weniger kationisch geladen. Die Änderung des pH-Werts verändert den Grad der Protonierung der primären Amingruppen. Je niedriger der pH-Wert ist, desto mehr Amingruppen liegen in protonierter Form vor. Es ist möglich, unterschiedliche Molekulargewichte und Hydrolysegrade einzustellen. Diese Copolymere werden in der Papierindustrie in vielerlei Hinsicht eingesetzt. Sie verbessern die Retention, dienen als Fixiermittel von anionischen Störstoffen, verbessern die Trockenfestigkeit und verleihen dem Papierprodukt eine verbesserte Nassfestigkeit.[84] Polyvinylamin trägt selbst keine vernetzbare Gruppe, wodurch eine kovalente Vernetzung im Fasergefüge erzielt werden könnte. Die Anwendung von Polymeren mit einem Hydrolysegrad von 0 % ergibt keine Steigerung der Nassfestigkeit. Bis zu einem Hydrolysegrad von 56 % ist eine Steigerung der Nassfestwirkung zu verzeichnen. Die vorliegenden Amingruppen, ein pH - Wert von 3 - 9 und eine ausreichende Trocknung des Papiers sind ausschlaggebend für die Entwicklung der Nassfestigkeit. Ein gegossener und danach getrockneter Polyvinylaminfilm ist anschließend wieder ohne Probleme zu lösen, was darauf hindeutet, dass keine intra- und intermolekularen kovalenten Bindungen gebildet werden. Die in teilhydrolysierten Polyvinylformamiden vorliegenden Formamidgruppen können mit inter- oder intramolekularen Amingruppen zu Amidinbindungen reagieren. Diese Reaktion benötigt jedoch eine hohe Trocknungstemperatur, die im Prozess der Papiertrocknung nicht erreicht wird. Homo-Crosslinking, mittels des zuvor beschriebenen Mechanismus, kann für Papierprodukte ausgeschlossen werden. Abbildung 17 zeigt eine weitere

Möglichkeit der intermolekularen Reaktion von Polyvinylamin. Die geringen Mengen an Aldehydgruppen am Ende der Cellulosemoleküle sind in der Lage, in wässrigem Medium bei Raumtemperatur mit Aminen zu reagieren, wobei Imine gebildet werden. Die reversible Reaktion erfolgt über eine Zwischenstufe, dem Carbinolamin, und ist säurekatalysiert. Der für diese Reaktion optimale pH - Bereich liegt zwischen 4 und 5. Die Imine wiederum können mit Amingruppen zu Aminoalgruppen reagieren.

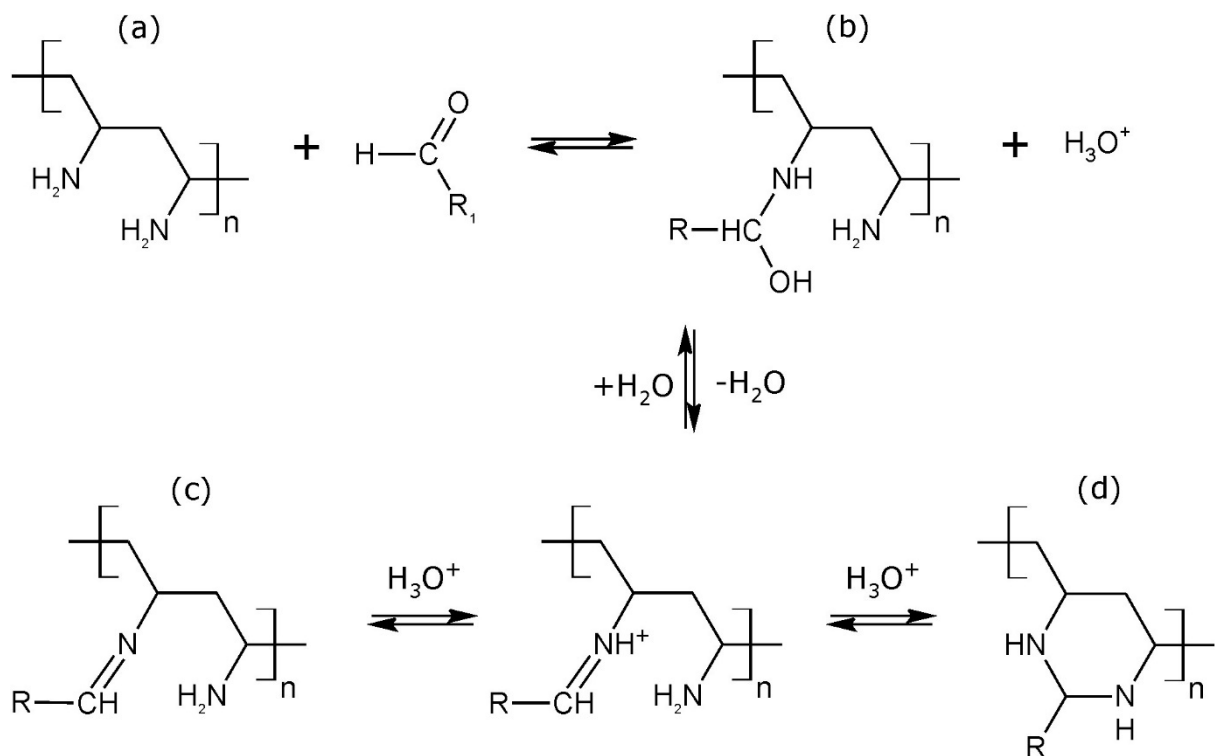


Abbildung 17: Reaktionsschema von PVAm (a) mit einer Aldehydgruppe über Carbinolamin (b) zu Imin (c) und Aminoal (d).[22]

Carboxylgruppen der Cellulose können ebenso mit vorliegenden Amingruppen des Polyvinylamins zu Amiden reagieren. Diese Reaktion benötigt jedoch Temperaturen von größer 150 °C. Da in der Papiertrocknung diese Temperatur nicht erreicht wird, ist es unwahrscheinlich, dass die beschriebene Amidbildung zur Nassfestwirkung beiträgt.

Da sowohl die chemischen Eigenschaften von primären Amingruppen, als auch von Carboxylgruppen pH - abhängig sind, ergibt sich ein Arbeitsfenster, bei welchem pH - Wert elektrostatische Wechselwirkung zwischen beiden Spezies möglich sind. Bei einem pH - Wert von 3 liegen fast alle primären Amingruppen in protonierter Form vor. Bei pH von 10,5 sind die meisten Amingruppen nicht protoniert und die Ladungsdichte des Moleküls dementsprechend sehr gering. In folgender Abbildung wird die pH - Abhängigkeit beider Gruppen kombiniert und die gelbe Fläche unterhalb beider Kurven

stellt den Bereich dar, in dem elektrostatische Wechselwirkungen stattfinden und zur Nassfestigkeit des Papierprodukts beitragen.

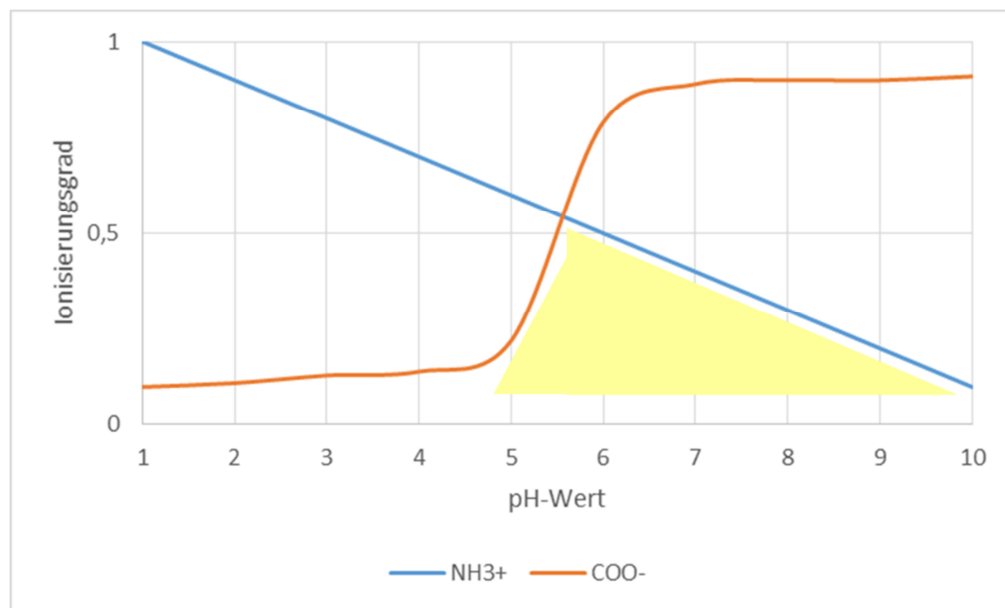


Abbildung 18: Schematische Darstellung der pH - Abhängigkeit von Amin- und Carboxylgruppen.[22]

Der Effekt zur Nassverfestigung von Polyvinylformamid-co-vinylamin wird erklärt durch eine Kombination von elektrostatischer Wechselwirkung und der Bildung von intramolekularen kovalenten Bindungen.[22] PVAm-Mikrogele können durch Vernetzung mit 1,3-Divinylimidazolid-2on hergestellt werden. Lineare Polyvinylamine zeigen jedoch einen im Vergleich zu den Mikrogele deutlich besseren Effekt auf die Steigerung der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers.[85]

## 2.10 Photochemie von Benzophenon

Benzophenon stellt einen wichtigen Vertreter von photoreaktiven Gruppen dar. Bei Lichtbestrahlung verfügt es über einen sehr langlebigen und stabilen, etwa 100  $\mu$ s dauernden, angeregten Triplettzustand. Grund hierfür stellt die Stabilisierung des Biradikals durch die beiden benachbarten Benzolringe dar.[87] Die reaktive Spezies von Benzophenon ist daher sehr gut in der Lage mit benachbarten aliphatischen CH-Gruppen kovalente Bindungen einzugehen. Die Anregung dieses Zustandes kann über zwei unterschiedliche Wellenlängen geschehen. Bei 254 nm erfolgt eine Triplettbildung über eine  $n, n^*$ -Anregung und bei 365 nm über eine  $n, \pi^*$ -Anregung mit anschließender H-Abstraktion von nahezu allen aliphatischen Molekülen in der Umgebung und einer

Radikal-Radikal Rekombination. Insbesondere ist hierbei interessant, dass das gebildete Biradikal nicht mit Dipolen, wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert, eine Reaktion mit aliphatischen Gruppen also auch in „feuchter Umgebung“ stattfinden kann. Einzige Voraussetzung ist die lokale Gegenwart aliphatischer Gruppen in der Nähe von angeregten Benzophenongruppen. Abbildung 19 zeigt die chemischen Strukturen der Übergänge des photoreaktiven Benzophenon bei Belichtung und kovalenter Bindung mit einer aliphatischen C-H Gruppe.

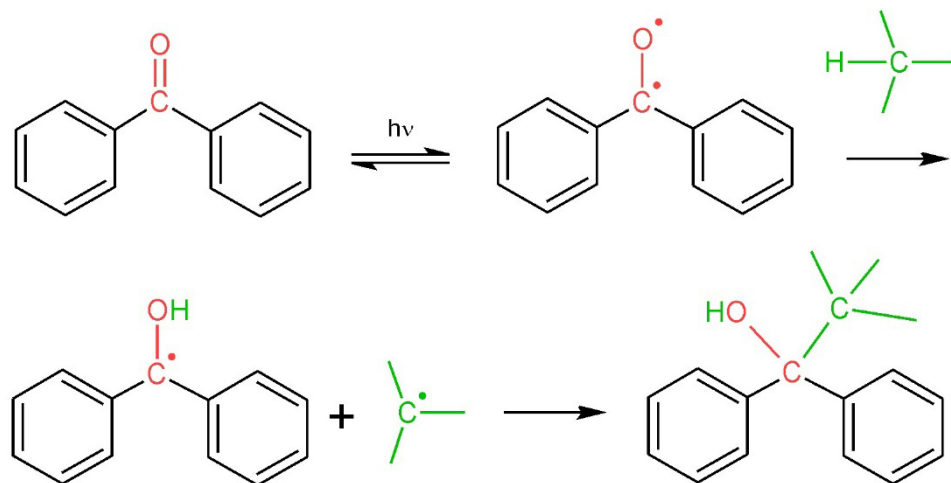


Abbildung 19: Schematische Darstellung der photochemischen Anregung von Benzophenon in den Triplettzustand, Abstraktion eines Wasserstoffatoms einer benachbarten aliphatischen CH-Gruppe und anschließender Rekombination der beiden Radikale.[87]

Werden Benzophenon-Derivate über Seitengruppen in Polymere eingebracht, können diese durch den oben beschriebenen Mechanismus an verschiedene Oberflächen angebunden werden. Ebenso ist es möglich, durch Photovernetzung Polymernetzwerke, sogenannte Hydrogele, zu bilden. Derartige photoreaktive Polymere wurden benutzt, um die Immobilisierung von Polymerfilmen auf unterschiedlichsten Substraten, unter anderem Papier, zu realisieren.[88-92] [96-98]

### 3 Ziele und Strategien

Es gibt eine Vielzahl an Anforderungen an ein optimales Nassfestmittel. In Abbildung 20 sind diese Anforderungen in zwei Gruppierungen dargestellt. Die gewünschten Eigenschaften des Moleküls hinsichtlich dessen Aufbaus sind im blauen Block zusammengefasst. Da in der Papierherstellung alle Prozesse in wässrigem System ablaufen, muss das Nassfestmittel idealerweise hydrophil und damit wasserlöslich sein. Das Additiv soll kationische Ladungen tragen, um eine Retention im Blattbildungsprozess an den anionischen Cellulosefasern gewährleisten zu können. Eine chemische Reaktion mit Cellulose, also der Vernetzung mit den Fasern führt zu einer effizienteren Nassverfestigung. Dieser Mechanismus kann nur effizient greifen, wenn sich das Nassfestmittel gut an die Topographie der Cellulosefaseroberfläche anpassen kann und möglichst große Kontaktflächen zwischen Additiv und Cellulose bestehen. Um eine Vernetzung im Fasergefüge zu generieren, muss das Additiv mindestens zwei Netzpunkte pro Molekül ausbilden. Eine lineare Struktur des Nassfestmittels erleichtert den Zugang der funktionellen Gruppen und somit die Wahrscheinlichkeit einer intermolekularen Vernetzung. Da der Farbort eines Papiers durch Einsatz von funktionellen chemischen Additiven wenig beeinflusst werden soll, ist es von Vorteil, wenn das Nassfestmittel wenige oder keine chromophoren Gruppen trägt.

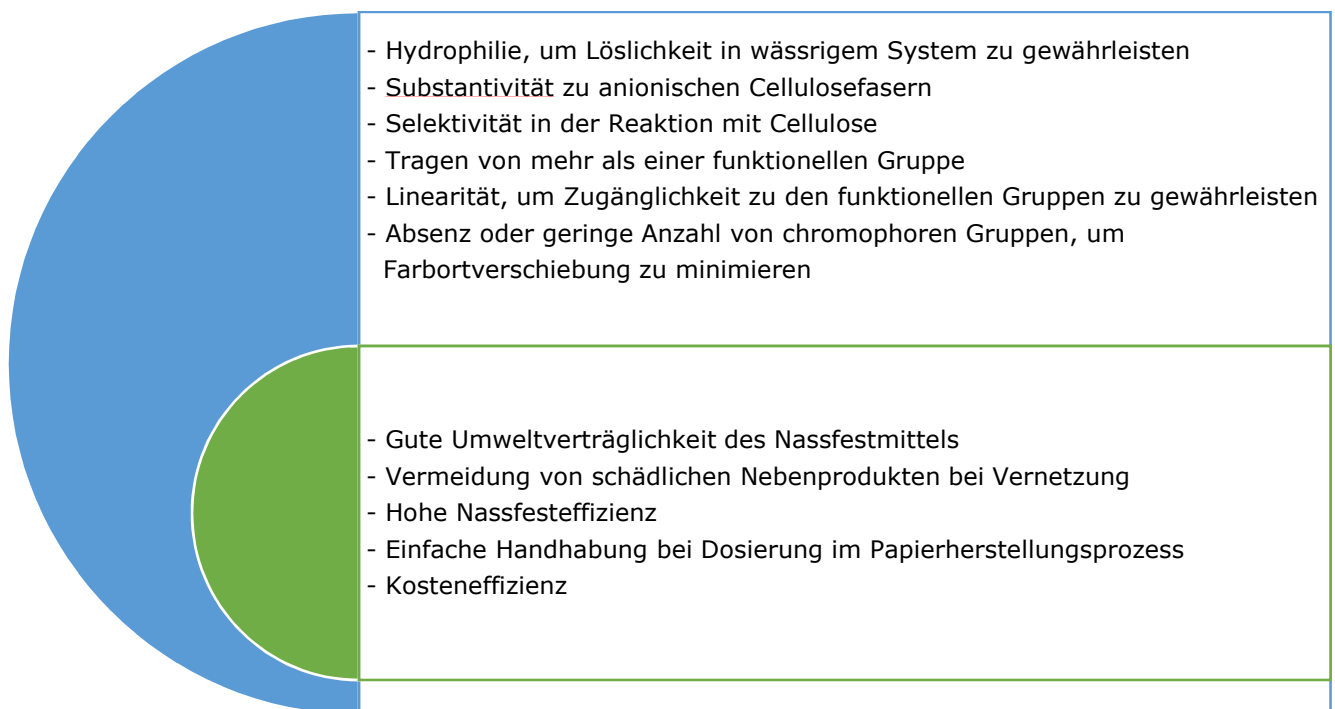


Abbildung 20: Anforderungen an ein optimales Nassfestmittel. [6-8]

---

Der grüne Block spiegelt die Anforderungen, die der Papierhersteller stellt, wider. Eine gute Umweltverträglichkeit mit einer biobasierten Basis, sowie die Vermeidung von gesundheitsschädlichen Substanzen bei der Vernetzungsreaktion sollen gewährleistet sein. Das Nassfestmittel soll für den Anwender einfach zu handhaben sein. Eine komplizierte Aufbereitung oder Dosierung im Prozess der Papierherstellung soll vermieden werden. Neben den bisher genannten Parametern ist es sehr wichtig, dass das Nassfestmittel in seiner Wirkung möglichst effizient ist und dabei gleichzeitig geringe Kosten für den Anwender verursacht.

Ziel der Arbeit war es, nassfeste Eigenschaften unter Berücksichtigung der vorgenannten Kriterien auf ganz neuen Wegen zu erlangen. Es sollte erstmals untersucht werden, ob photoreaktive Polymere in der Lage sind, Fasern chemisch, durch Licht-induzierte Vernetzung, miteinander zu koppeln und die Nassfestigkeitseigenschaften des Faserverbundes zu beeinflussen. Dabei sollten folgende Kernfragen beantwortet werden:

- Sind Benzophenon-funktionale Polymere in der Lage über Photoreaktion Cellulosefasern zu vernetzen?
- Wieviel BP-Gruppen im Polymer sind nötig, um dem Papier eine Nassfestigkeitseigenschaft zu verleihen?
- Welchen Einfluss hat die Menge an Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff im Papier auf die Nassfestigkeitsentwicklung?
- Welche Unterschiede in der Auswirkung auf die Festigkeitseigenschaften gibt es bei Masse- vs. Oberflächenapplikation der photoreaktiven Polymere?
- Wie lange muss das Papier belichtet werden, um eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeitseigenschaften zu erhalten?
- Wie wirken sich zusätzliche in der Papierherstellung eingesetzte Additive auf die Photovernetzung aus?
- Was ist der Einfluss der Faserressource und der Bleichung derselben auf die Vernetzung und somit auf die Nassfestigkeit des Papiers?
- Können die Erkenntnisse, welche im Labor gewonnen wurden, auch auf größere Maßstäbe, wie z.B. eine Pilotpapiermaschine übertragen werden?

In Abbildung 21 ist die photoreaktive Vernetzung schematisch dargestellt und zeigt einen Ausschnitt aus dem Fasergefüge. Das Fasernetzwerk ist in Gelb dargestellt. Auf der linken Seite ist das Polymer als blaue Linien, sowie die photoreaktiven



Benzophenongruppen als blaue Kreise dargestellt. Durch UV-Belichtung werden diese angeregt und reagieren mit benachbarten aliphatischen CH-Gruppen. Die vernetzten Benzophenongruppen sind in der rechten Hälfte der Abbildung als grüne Kreise gezeigt.

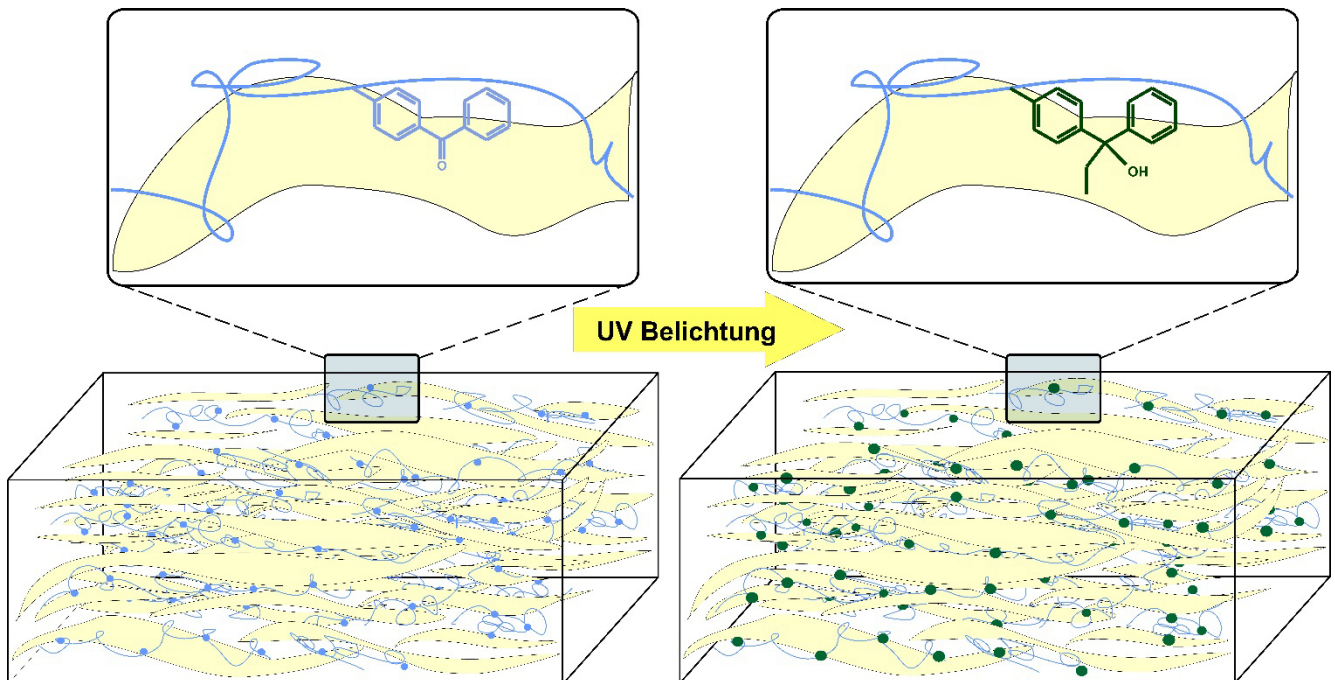


Abbildung 21: Schematische Abbildung der Photovernetzung eines Benzophenon (blaue Kreise) tragenden hydrophilen Polymers (blaue Linien) in einem Cellulosefasergefüge, welche nach UV-Belichtung kovalent im Fasergefüge gebunden sind (grüne Kreise) (nicht maßstäblich gezeichnet).

Unter Berücksichtigung der, in Kapitel 2.8 dargelegten, Nachteile bisher eingesetzter Nassfestmittel und den aktuellen wissenschaftlichen Untersuchungen zu Benzophenon-tragenden Polymeren, wurden dazu in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche photoreaktive Polymeradditive synthetisiert und auf ihren Einsatz als alternative Nassfestmittel in Papierprodukten geprüft.

- Hierzu sollten zunächst statistische Modell-Copolymere von Poly-(Dimethylacrylamid-co-4-Benzoylphenyl-2-Methacrylat) (P(DMAA-co-MABP)) synthetisiert werden.
- Nach Oberflächenapplikation von P(DMAA-co-MABP) auf Modellpapier, sollten die Parameter, wie molarer Anteil an photoreaktiven Gruppen im Polymer, Masse des Polymers bezogen auf trockene Faser, Wellenlänge des UV-Lichtes zur Vernetzungsreaktion und Intensität der UV-Belichtung, hinsichtlich der

---

Nassfesteffizienz und der Auswirkung auf weitere physische Papiereigenschaften, bestimmt werden.

- Im weiteren Schritt sollte ein kationisch geladenes, hydrophiles, photoreaktives Polyvinylamin entwickelt werden, um den Einsatz in der Masse im Allgemeinen, sowie die Wechselwirkung zwischen dem photoreaktiven Polymer und anderen Additiven zu untersuchen und zu verstehen.
- Zum Erlangen des detaillierten Verständnisses der Nassverfestigung über photoreaktive Vernetzung, sollte auch fluoreszenzmarkiertes Polyvinylamin eingesetzt werden, um die Retentionseigenschaften und Verteilung des Polymers im Blattgefüge mit mikroskopischen Methoden zu untersuchen.
- Eine Übertragung der im Labor erhaltenen Ergebnisse auf halbtechnischen Maßstab (Versuchspapiermaschine) sollte weitere Erkenntnisse einer prinzipiellen Produzierbarkeit von nassfestem Papier auf Basis von photoreaktiven Polymeren generieren.

## 4 Methodik

### 4.1 UV Belichtung der Modellpapiere

Modellpapiere, die mit Benzophenon tragenden Polymer beschichtet sind, werden in Belichtungskammern bei einer Wellenlänge von 365 nm oder 254 nm belichtet. Hierbei werden die photoreaktiven Gruppen angeregt und können mit benachbarten aliphatischen CH-Gruppen reagieren und kovalente Bindungen ausbilden. Eine Halbwertsenergiedosis (HW) liegt bei der Wellenlänge von 365 nm bei 4 J/cm<sup>2</sup> und bei 254 nm bei 0,1 J/cm<sup>2</sup>. Eine HW bedeutet, dass 50 % der anwesenden Benzophenongruppen angeregt werden und bei direkter Nachbarschaft aliphatischer CH-Gruppen kovalente Bindungen ausbilden können.[93] Die Tabelle 2 zeigt die Energie bei jeweiliger Wellenlänge, welche für bestimmte HW notwendig ist mit der verbundenen Zeit in Minuten, die in der Belichtungskammer dafür benötigt wird.

Tabelle 2: Belichtungsenergien bei 365 nm sowie 254 nm Wellenlänge mit Belichtungszeiten zugeordnet zu den Halbwertsenergiedosen von Benzophenon.

	<b>Energie in J/cm<sup>2</sup> bei 365 nm</b>	<b>Belichtungszeit in min bei 365 nm</b>	<b>Energie in J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm</b>	<b>Belichtungszeit in min bei 254 nm</b>	<b>Nicht angeregte Benzophenongruppen im Copolymer in %</b>
<b>0 HW</b>	0	0	0	0	100
<b>0,25 HW</b>	1	5	0,025	1,1	84,1
<b>0,5 HW</b>	2	10	0,05	2,1	70,7
<b>1 HW</b>	4	20	0,1	4,3	50
<b>2 HW</b>	8	40	0,2	8,5	25
<b>4 HW</b>	16	80	0,4	17	6,25

### 4.2 Zug-Dehnungsmessung an Papier

Zur Bestimmung der statischen Festigkeitseigenschaften von Papier werden Zug-Dehnungsmessungen durchgeführt. Hierbei werden Papierstreifen in das Prüfgerät eingespannt und über eine definierte Zugkraft belastet. Über Kraftaufnehmer und Wegaufnehmer wird die Dehnung der Papierprobe und die Kraft in N bis zum Brechen der Papierprobe bestimmt. Dies kann in trockenem Zustand, aber auch in nassem

Zustand der Papierproben durchgeführt werden. In Abbildung 22 ist exemplarisch eine Zug-Dehnungskurve von trockenem Papier (links) und eine Kurve von nassverfestigtem Papier (rechts) dargestellt.

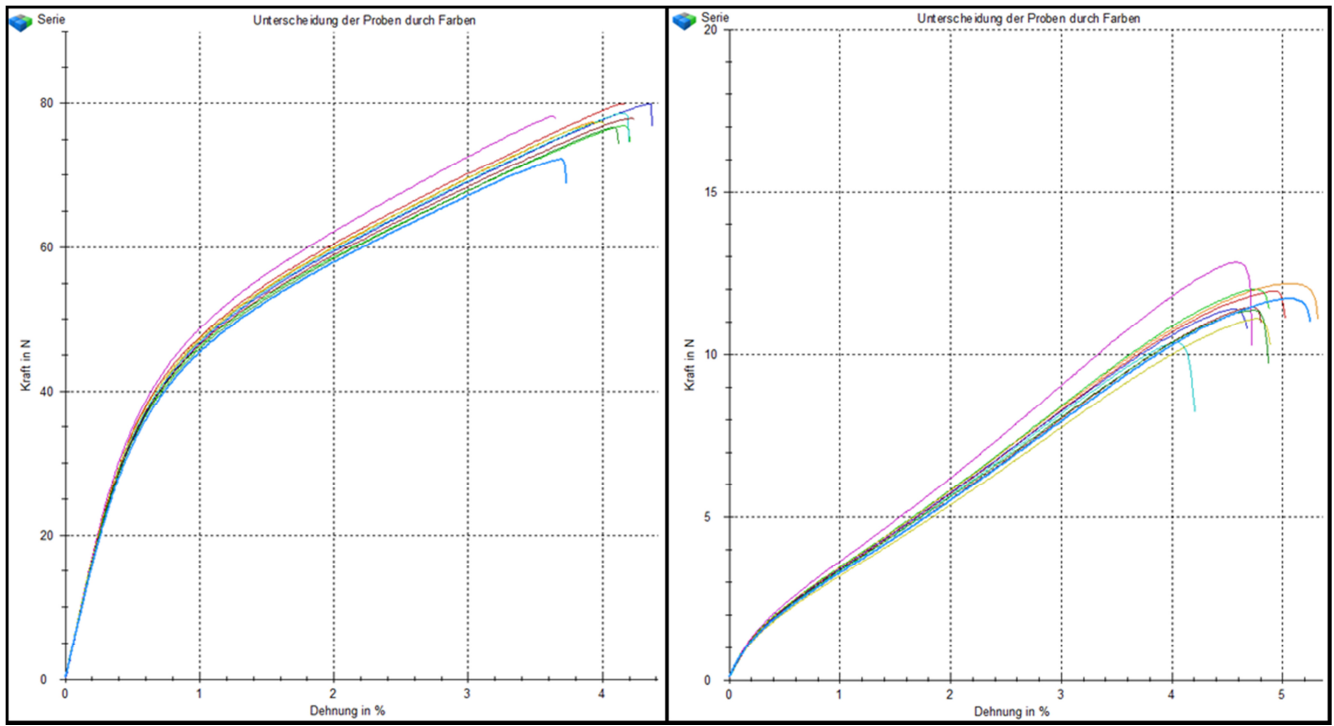


Abbildung 22: Exemplarische Zug-Dehnungskurven einer trockenen mit photoreaktivem Polymer behandelten Papierprobe (links) sowie einer durch Photovernetzung nassfesten nassen Papierprobe (rechts).

Die x-Achse zeigt die Dehnung der Papierproben in % bezogen auf die Kraft in N, welche auf die Papierprobe wirkt (y-Achse). Die Maxima der Kurven spiegeln die Kraft wider, welche zum Brechen der Papierprobe geführt hat. Da standardmäßig eine Probenbreite von 15 mm verwendet wird, kann aus der Kraft in N die breitenbezogene Bruchkraft in kN/m berechnet werden.

$$\text{breitenbezogene Bruchkraft} \left( \frac{\text{kN}}{\text{m}} \right) = \frac{\text{Zugkraft (N)}}{\text{Probenbreite (0,015 m)}} / 1000$$

Um Papierproben unterschiedlicher Flächengewichte direkt hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften vergleichen zu können, wird der Parameter breitenbezogener Bruchkraftindex in Nm/g verwendet.

$$\text{breitenbezogener Bruchkraftindex} \left( \frac{\text{Nm}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{breitenbezogene Bruchkraft} \left( \frac{\text{kN}}{\text{m}} \right)}{\text{Flächengewicht} \left( \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right)} * 1000$$

Die breitenbezogene Bruchkraft wird häufig mit dem englischen Begriff **tensile strength (kN/m)** angegeben. Der breitenbezogene Bruchkraftindex wird häufig mit dem englischen Begriff **tensile index (Nm/g)** bezeichnet.

Die ermittelten Werte zur Festigkeit der Papierproben in dieser Arbeit werden mit den englischen Bezeichnungen angegeben.

### 4.3 Ultraschallpenetration an Papier

Anhand von Ultraschall kann die Dynamik der Flüssigkeitsaufnahme von Papier, die besonders beim Veredelungsprozess des Bedruckens und Streichens wichtig ist, ermittelt werden. Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Ultraschall, welche von der Dynamik der Flüssigkeitsaufnahme des Papiers abhängig ist. Über einen Ultraschallsender und Empfänger wird die Intensität des Ultraschallsignals ab dem Zeitpunkt des Eintauchens des Probenträgers mit der Papierprobe gemessen. Die Ultraschallintensität am Empfänger wird in periodischen Abständen von einigen Mikrosekunden gemessen. Abhängig ist die Flüssigkeitspenetration in die Papierprobe von der Beschaffenheit des Papiers und der Art der Flüssigkeit. Je nach Einsatzgebiet des Papiers können neben Wasser oder wässrigen Prüftinten auch höherviskose Stoffe, wie Öle verwendet werden.

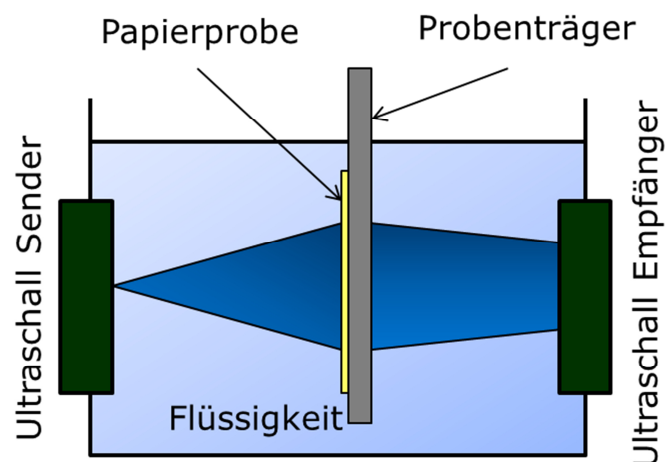


Abbildung 23: Schematische Abbildung des Messprinzips der Ultraschallpenetration an Papierproben.[94]

Ab dem Zeitpunkt des Eintauchens der Probe, also dem ersten Kontakt des Papiers mit der Prüfflüssigkeit, unterscheidet man zwei Phasen. Die Benetzungsphase zeichnet sich durch einen Kurvenanstieg der Ultraschallintensität aus. In dieser Phase wird die Luft, die bedingt durch die Oberflächenrauigkeit an der Papieroberfläche gehalten wird, durch die Flüssigkeit verdrängt. Dabei benetzt die Papieroberfläche und es findet noch keine Penetration der Flüssigkeit ins Fasergefüge statt. In Abbildung 24 ist ein schematischer Kurvenverlauf mit Kennzeichnung der zur Auswertung benötigten relevanten Parameter dargestellt.

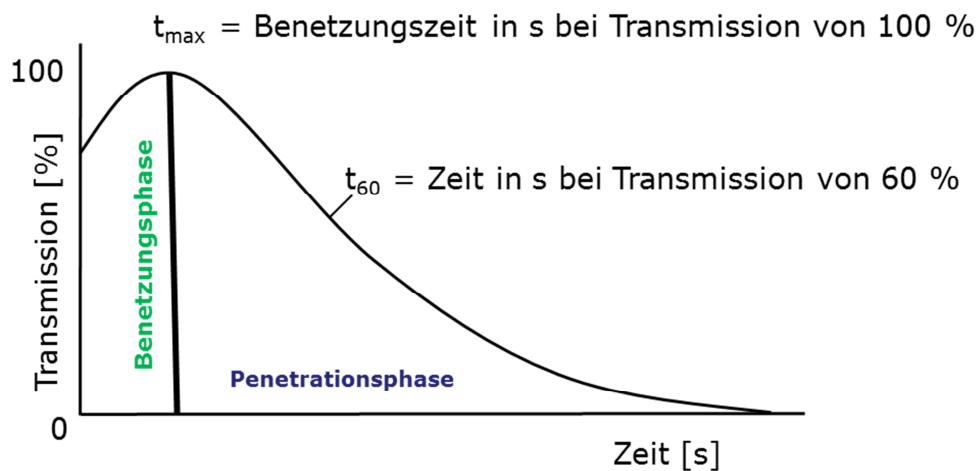


Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Penetrationskurve von Wasser in eine Papierprobe gemessen über Ultraschalltransmission.[94]

Die am Zeitpunkt  $t_{\max}$  noch trockene Papierprobe hat eine stabile Blattstruktur, die den Ultraschall aufgrund ihrer Elastizität gut weiterleitet. Die Ultraschalltransmission ist sehr hoch. Durch das Eindringen von Flüssigkeit ins Fasergefüge wird dieses aufgelockert, die Fasern quellen. Das Papier verliert an Elastizität, was zur Folge hat, dass das Ultraschallsignal gedämpft wird. Der Übergang von einer elastischen schallleitenden zu einer plastischen schalldämpfenden Gefügestruktur wird in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Zur Bewertung von Leimungseigenschaften von Papierproben wird als Flüssigkeit deionisiertes Wasser verwendet. Je höher ein Papier geleimt ist, desto höher ist zum einen  $t_{\max}$ , da sich die Benetzungszeit verlängert, aber genauso vergrößert sich  $t_{60}$ , da das Wasser langsamer ins Fasergefüge eindringt.[94]

## 5 Modelluntersuchungen mit photovernetzbarem P(DMAA-co-MABP)

### 5.1 Synthese von P(DMAA-co-MABP) Modellpolymere

Als erstes wurden unterschiedliche Modellpolymere auf Basis von Dimethylacrylamid (DMAA) über eine freie radikalische Polymerisation in Lösung bei einer Polymerisationszeit von 21 Stunden bei 60 °C, wie in Abbildung 25 dargestellt, synthetisiert.[93] Als Co-Monomer wurde in unterschiedlichen molaren Anteilen 4-Benzoylphenyl-2-Methacrylat (MABP) verwendet. DMAA wurde ausgewählt, da auf Grund der chemischen Struktur keine ionischen Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Zellstoff des Modellpapiers auftreten können. Die Änderung der Trocken- bzw. Nassfestigkeitseigenschaften des Papiers nach Polymerapplikation und Belichtung, die die wichtigste Zielgröße in dieser Untersuchung darstellt, muss demnach allein auf der Vernetzung des Benzophenon tragenden Polymers mit sich selbst und der Cellulose beruhen.

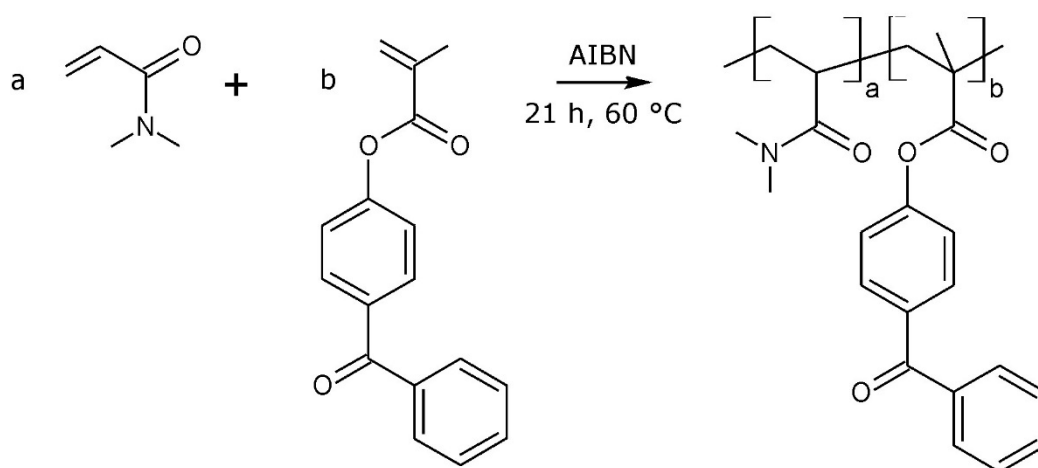


Abbildung 25: Chemische Struktur der eingesetzten Monomere DMAA (a) und MABP (b), sowie des photoreaktiven Copolymers P(DMAA-co-MABP(b)).

Über die Wahl der eingesetzten Menge an photoreaktivem Comonomer konnte der Anteil an photovernetzbaren Gruppen in den Copolymeren reproduzierbar kontrolliert werden. Der molare Anteil von MABP im Copolymer wurde, wie im Kapitel 5.2 beschrieben, mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt und je nach eingesetzter Menge an MABP zwischen 0,5, 1 und 2 mol% bei der Polymerisation variiert. Die Menge von maximal 2 mol% an MABP wurde auf Grund der drastisch sinkenden Löslichkeit des Copolymers in wässriger Umgebung bei steigendem Anteil an MABP festgelegt. Da die Polymere als wässrige Lösung über eine Leimpresse auf das Basispapier appliziert werden, ist die Löslichkeit in Wasser



Grundvoraussetzung für den weiteren Einsatz. Die Reaktionsausbeuten lagen bei allen Polymerisationen über 80 %.

## 5.2 Charakterisierung der Copolymere P(DMAA-co-MABP)

Die Charakterisierung der hergestellten Copolymere erfolgte hinsichtlich des Molekulargewichts und dessen Verteilung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Poly-Methylmethacrylat (P(MMA)) Standard. Die unterschiedlichen Ansätze zur Polymerisation der Polymere resultierten in typischen zahlengewichteten Molekulargewichten von 160.000 bis 300.000 g/mol. Diese Werte liegen für Additive, die bei der Papierherstellung eingesetzt werden, im unteren und mittleren Bereich.

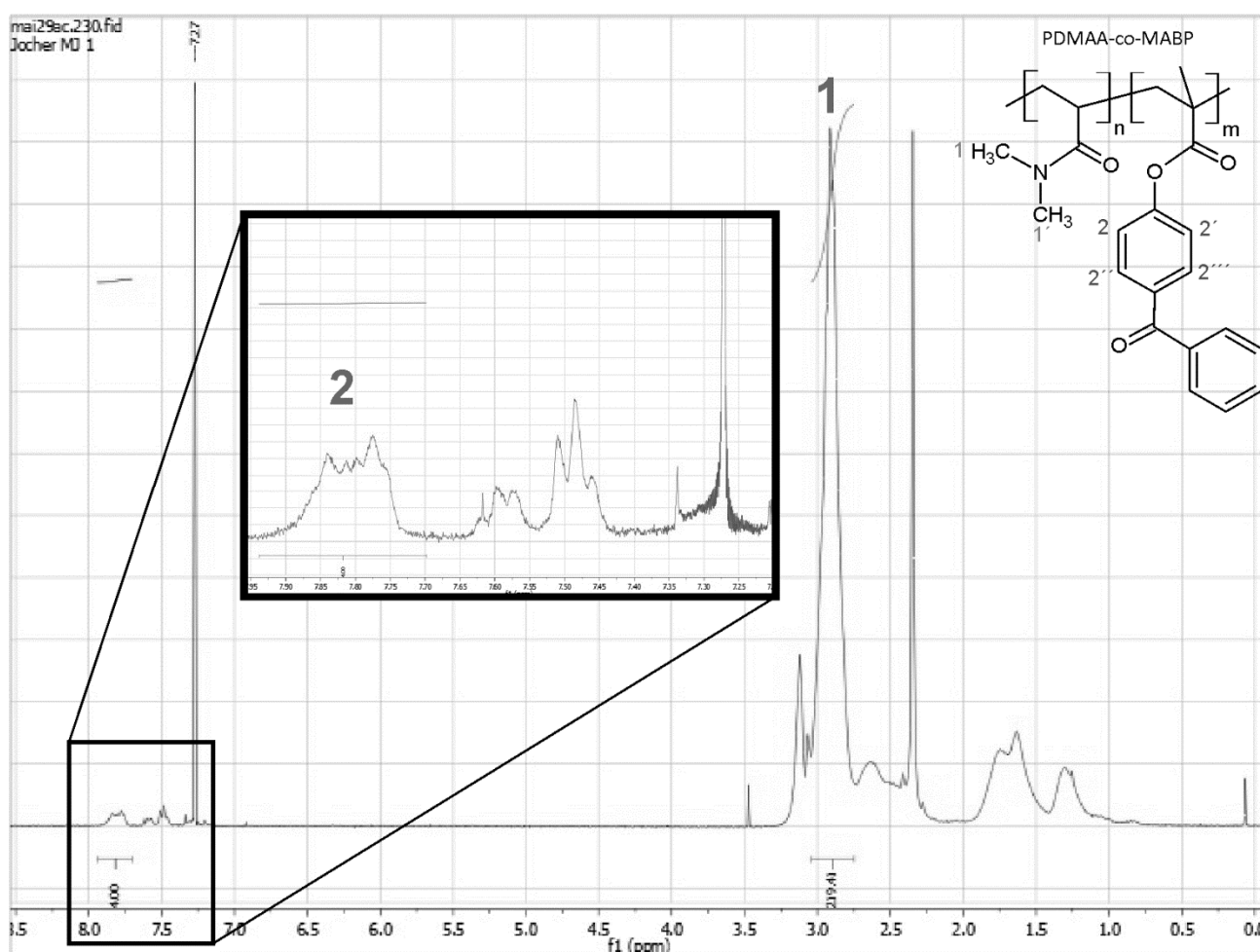


Abbildung 26: Exemplarische Darstellung der Auswertung des finalen molaren Anteils an MABP im Copolymer über  $^1\text{H}$ -NMR.

Nach Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums können die charakteristischen Signale im Tieffeld den Protonen des Benzophenon zugeordnet werden. Die Signale bei chemischer



Verschiebung  $\delta = 7,8$  und  $7,9$  ppm entsprechen den vier Protonen des Benzophenon, die an die Esterbindung zum Polymerbackbone angrenzen. Das breite Signal bei chemischer Verschiebung  $\delta = 2,6$  bis  $3,1$  ppm kann den Protonen der Methylgruppen im Dimethylacrylamid zugeordnet werden. Über das Verhältnis der Integrale dieser beiden Banden, kann der molare Anteil an MABP im Copolymer ermittelt werden.

### 5.3 Charakterisierung der mechanischen und optischen Eigenschaften von P((DMAA)-co-(MABP)) vernetzten Modellpapiere

Als Basispapier wurden in der Ausprüfung der auf P(DMAA) basierenden Homo- und Copolymere selbst hergestellte Modellpapiere verwendet. An einem RK-Blattbildner wurden Handblätter mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$  aus 20 % gebleichten Langfaser- und 80 % gebleichten Eukalyptuszellstoff ohne weitere Additive oder Füllstoff hergestellt, um möglichst geringe Einflussfaktoren zu Beginn der Untersuchungen vorliegen zu haben. Das Verhältnis von Langfaser zu Kurzfaser wurde gewählt, um ein Kopierpapierfaserstoffsystem nachzustellen. Das folgende Schema (Abbildung 27) verdeutlicht den Versuchsablauf. Sofern keine weitere Information bezüglich der Flächenmasse angegeben ist, handelt es sich um  $80 \pm 1 \text{ g/m}^2$ .

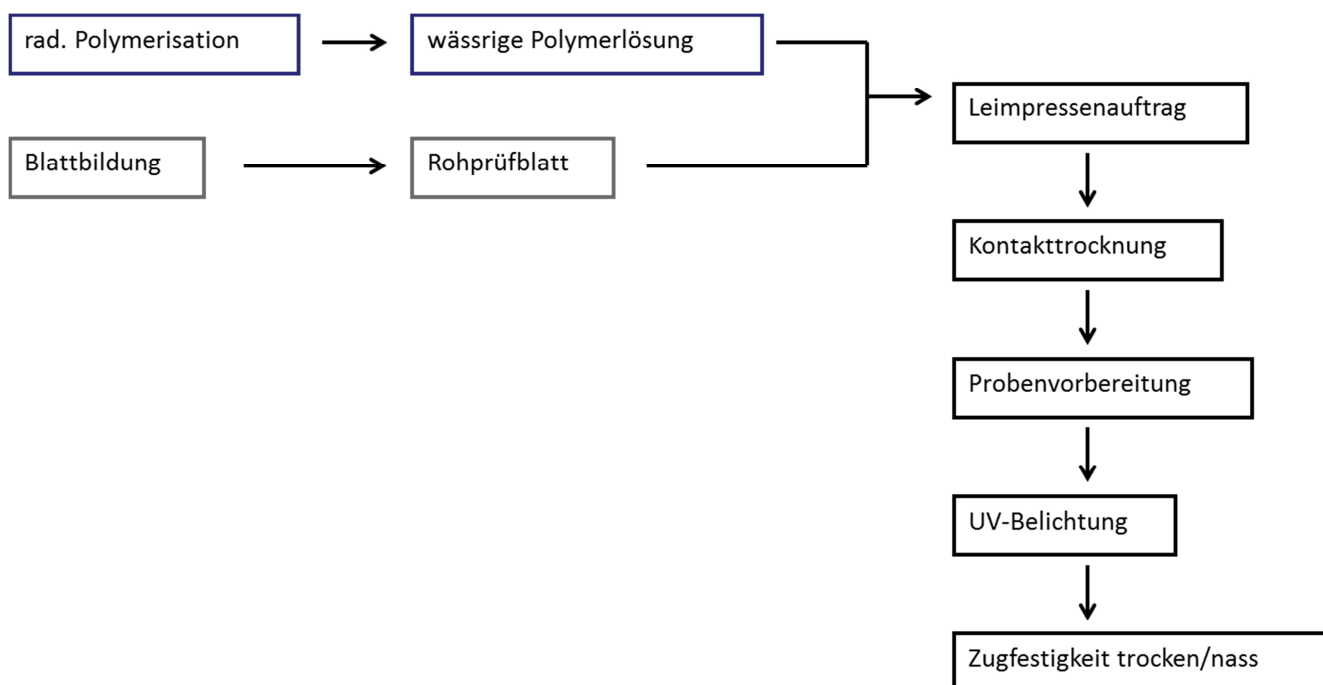


Abbildung 27: Schema zur Versuchsvorbereitung und Durchführung bei der Applikation der Copolymere basierend auf P(DMAA).

Auf die Rohprüfblätter wurde über eine Laborleimpresse das gewünschte Homo- oder Copolymer in gewünschter Konzentration aus wässriger Lösung aufgebracht. Eine definierte Einstellung der Menge an Polymer bezogen auf trockene Faser kann somit gewährleistet werden. Die Charakterisierung von Labormustern nach Polymerapplikation in unterschiedlicher Menge erfolgte zunächst mittels Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR) Spektroskopie. Nach Kontaktrocknung an einem Photo-Zylindertrockner können die Muster bei Raumtemperatur belichtet werden.

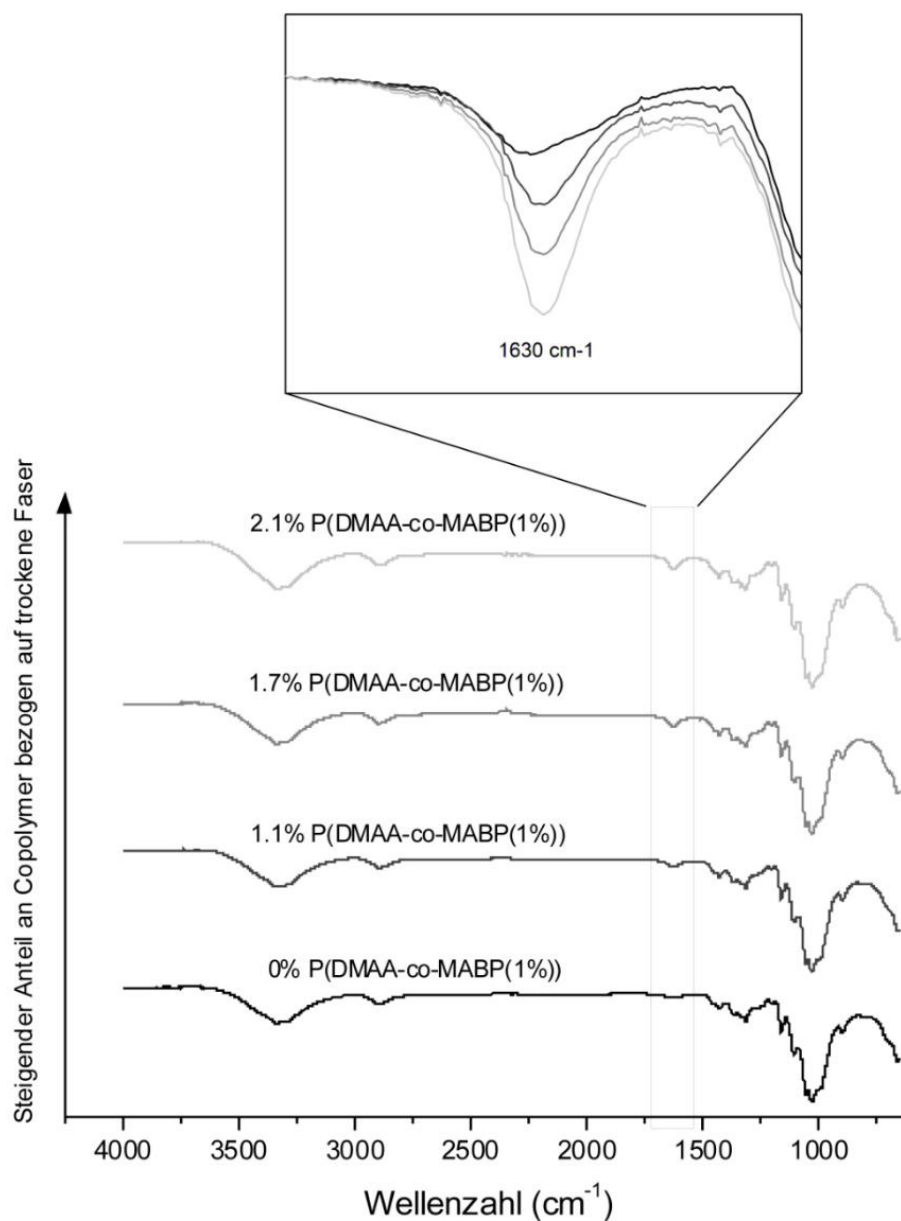


Abbildung 28: IR-Spektren von Oberflächen einer Modellpapierreihe mit unterschiedlichen Anteilen an P(DMAA-co-MABP(1%)) bezogen auf trockene Faser.

Die FTIR-Spektren der Oberflächen einer Modellpapierreihe mit unterschiedlichen Anteilen an photoreaktivem Copolymer bezogen auf trockene Faser sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Spektren zeigen deutliche Unterschiede in der Intensität der Absorptionsbande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ , welche der Carbonyl-Streckungsbande der Dimethylacrylamidfunktion im Polymer zugeordnet werden kann. Folglich können über FTIR Messungen der Oberfläche die Anwesenheit und qualitativ zunehmende Menge des Copolymers in Abhängigkeit der aufgetragenen Menge an Copolymer nachgewiesen werden. Da die FTIR-Analyse hier nur die Oberfläche des Papiers einschließt, wurde auf die Quantifizierung der fasergebundenen Polymermasse verzichtet. Die Porosität und das Porenvolumen sind wichtige eigenschaftsbestimmende Faktoren von Faserverbundstoffen, wie es Papier ist. Nach Polymerapplikation sollen sich die Porosität und das Porenvolumen nicht signifikant ändern, um die Eigenschaften des Papiers, resultierend aus dessen Morphologie, möglichst nicht zu verändern.

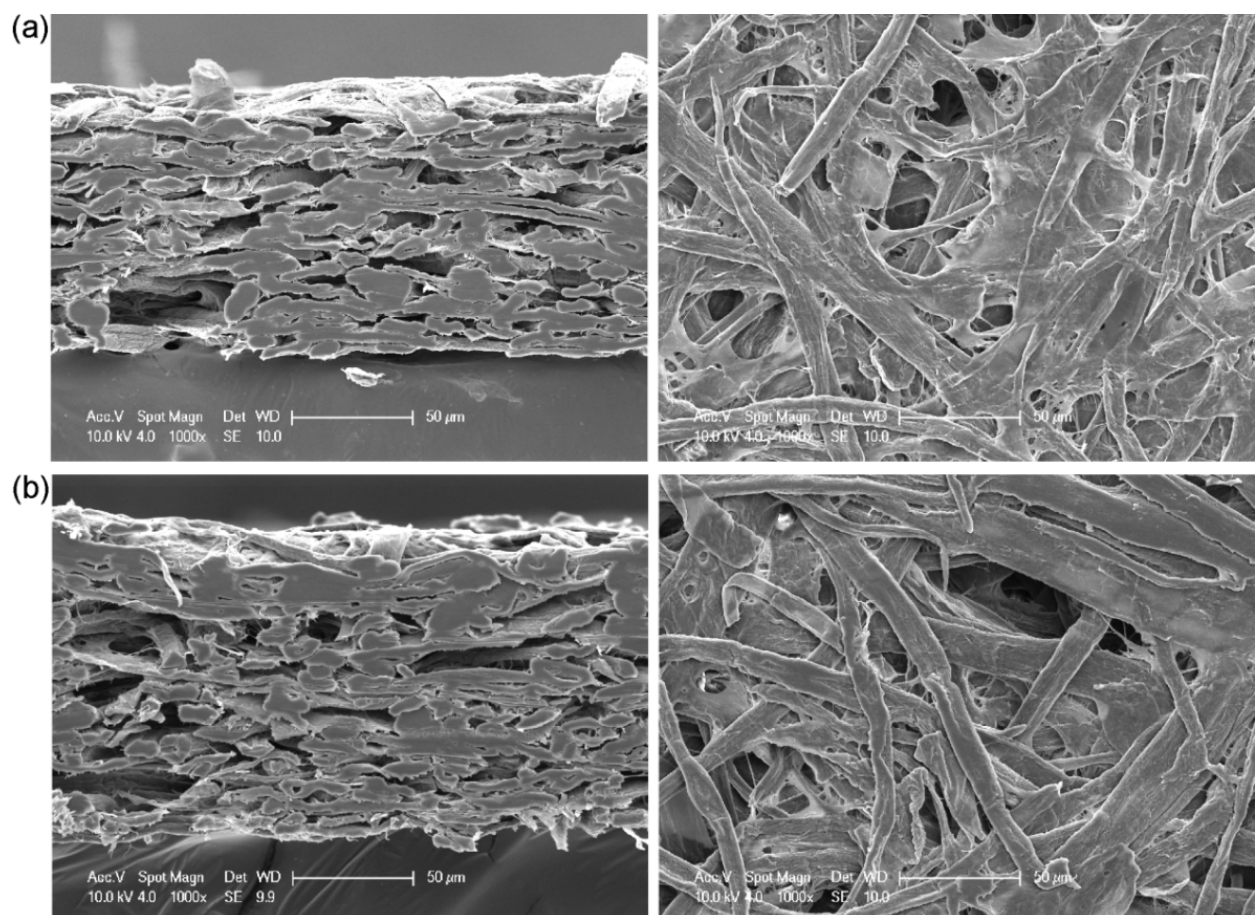


Abbildung 29: REM-Aufnahmen des Modellpapiers im Querschnitt (links) sowie die Oberfläche (rechts) ohne Modifikation mit Copolymer (a) sowie mit 2,1 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1%)) (b).

---

Zu diesem Zweck wurden Rasterelektronenmikroskopie (REM) - Aufnahmen der Oberfläche und des Blattquerschnittes von nicht modifiziertem Rohpapier und mit Copolymer behandeltem Papier, siehe Abbildung 29, gemacht.

Auf den REM-Aufnahmen ist klar die poröse Struktur des Faserverbandes eines rein aus Faserstoff bestehenden Papiers zu erkennen (a). Ebenso ist optisch keine Veränderung der Porenstruktur bei Anwesenheit von 2,1 Gew.-% des Copolymers bezogen auf trockenen Faserstoff, welches über die Oberfläche appliziert wurde, zu erkennen. Die saugende Wirkung des Papiers gegenüber wässrigen Medien, die durch das Porenvolumen und der Porengrößenverteilung beeinflusst wird, sollte also auf gleichem Niveau bleiben.

#### **5.4 Molarer Anteil an photoreaktiver Gruppen im Polymer/ Referenz mit P(DMAA) Homopolymer**

Copolymere P(DMAA-co-MABP(x)), die unterschiedliche molare Anteile (x) an photoreaktiver Gruppen (MABP) aufweisen, wurden hergestellt. Es wird überprüft, welchen Einfluss die Menge an MABP im Polymer auf die Trocken- und Nassfestigkeitseigenschaften des Papiers hat. Die molaren Anteile von MABP im Polymer liegen bei 0,0 (Referenzhomopolymer P(DMAA)), 0,5, 1 und 2 mol%. Um den maximalen Effekt auf die Festigkeitseigenschaften zu bestimmen, wurden UV-Belichtungsintensitäten von 0,4 J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm und 16 J/cm<sup>2</sup> bei 365 nm gewählt. Diese Intensitäten entsprechen jeweils 4 Halbwertsenergiedosen, wobei 92,75 % der vorhandenen photoreaktiven Gruppen (Benzophenon) in einen angeregten Zustand versetzt wurden. Folgende Grafik zeigt die breitenbezogene Trockenfestigkeit (linke y-Achse) und den breitenbezogenen Bruchkraftindex (rechte y-Achse) als Funktion des molaren Anteils an MABP im Polymer nach UV Belichtung bei 254 nm sowie als Vergleich bei 365 nm. Ebenso beinhaltet die folgende Grafik die Werte der Trockenfestigkeit vor UV-Belichtung.

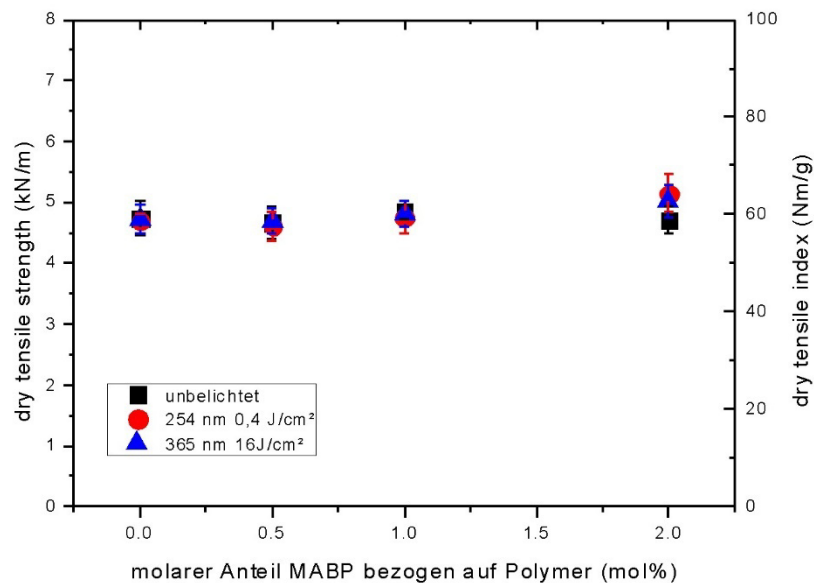


Abbildung 30: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des molaren Anteils von MABP im Copolymer nach Oberflächenapplikation über die Leimpresse mit 1,36 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(0,5)), 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1,0)) und 1,0 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(2,0)) bezogen auf trockenen Faserstoff. Die Papiermuster wurden bei 254 nm (rote Kreise) und bei 365 nm (blaue Dreiecke) belichtet. Unbelichtete Papierproben sind durch die schwarzen Quadrate dargestellt.

Die Behandlung von Rohpapier mit den verschiedenen DMAA-Copolymeren resultiert in keiner signifikanten Veränderung der Trockenfestigkeit. Die intermolekularen Kräfte (Van-der-Waals Kräfte) zwischen dem Polymer selbst sowie dem Polymer und dem Cellulosefaserverbund sind zu gering, als dass ein Effekt auf die Trockenfestigkeit zu verzeichnen wäre. Dies ist positiv zu bewerten, da bestehende Rezepturen für Papiere bestimmter Sorten weiterverwendet werden können, ohne zusätzliche Trockenverfestiger einsetzen zu müssen. Ebenso kann festgehalten werden, dass der molare Anteil an photoreaktiver Gruppen im Polymer, sowie die Belichtung der Proben, respektive der inter- und intramolekularen Vernetzung des photoreaktiven Polymers im Faserverbund, keinen signifikanten Einfluss auf die Trockenfestigkeitseigenschaften der Papierproben zeigen. Dieses Ergebnis lässt zu, dass im Weiteren eine grafische Darstellung der Trockenfestigkeitseigenschaften als Funktion verschiedener Parameter nur dann gezeigt und darauf eingegangen wird, wenn signifikante Auswirkungen darauf zu verzeichnen sind. Grundsätzlich wurden für alle Versuchsreihen die Trockenfestigkeitseigenschaften gemessen. Neben der Trockenfestigkeit ist die Nassfestigkeit die Hauptzielgröße, die im Fokus steht.

Bei der Untersuchung zu den Nassfestigkeitseigenschaften kann festgestellt werden, dass die Behandlung mit Homopolymer P(DMAA) im ähnlichen Molekulargewichtsbereich wie das der Copolymere und anschließender Belichtung, unabhängig der Wellenlänge und UV-Intensität, keine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit zu erkennen ist. Es ist darauf zurückzuführen, dass keine inter- und intramolekulare Vernetzung stattfindet.

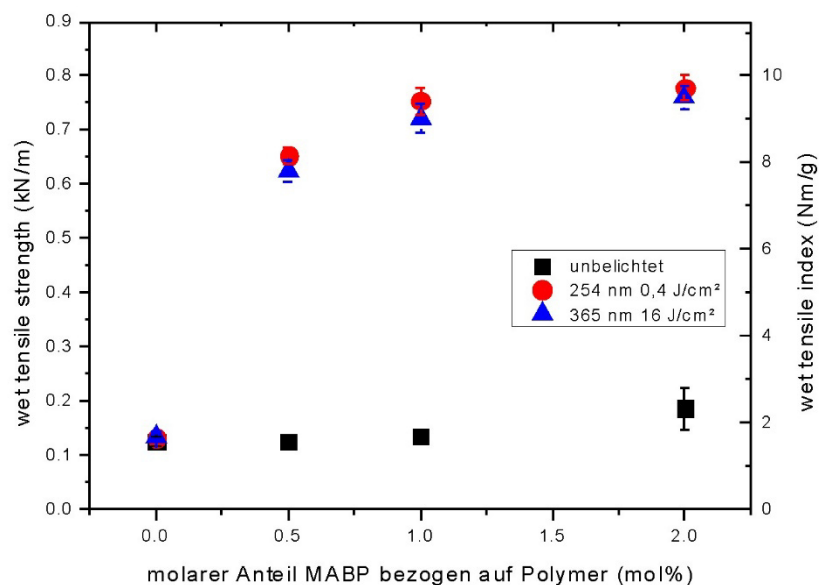


Abbildung 31: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des molaren Anteils von MABP im Copolymer nach Oberflächenapplikation über die Leimpresse mit 1,36 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(0,5)), 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1,0)) und 1,0 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(2,0)) bezogen auf trockenen Faserstoff. Die Papiermuster wurden bei 254 nm (rote Kreise) und bei 365 nm (blaue Dreiecke) belichtet. Unbelichtete Papierproben sind durch die schwarzen Quadrate dargestellt.

Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse der Nassfestigkeiten bei Einsatz von Copolymeren, welche unterschiedliche molare Anteile an MABP tragen. Es ist ein signifikanter Anstieg der Nassfestigkeit zu verzeichnen, sobald es sich um ein Copolymer handelt, das photoreaktive Gruppen trägt und mittels UV- Belichtung im Fasergefüge kovalent vernetzt wird. Bereits bei 0,5 mol% MABP im Copolymer und anschließender Belichtung der Papierprobe ist eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit um 0,5 kN/m zu verzeichnen. Diese Erhöhung der Nassfestigkeit kann durch Verdoppelung des Anteils MABP auf 1 mol% ca. um weitere 0,15 kN/m gesteigert werden. Diese Werte korrespondieren mit einer relativen Nassfestigkeit von etwa 13 %. Bei weiterer Erhöhung der photoreaktiven Gruppe im Copolymer über 1 mol% ist eine weitere geringe Steigerung der resultierenden Nassfestigkeit zu erkennen. Der Einfluss der gewählten Wellenlänge auf die Festigkeitseigenschaften in nassem Zustand ist nicht signifikant. Für



---

weitere Versuche wurde als Standard ein molarer Anteil von ungefähr 1 mol% an photoreaktiver Gruppen im Copolymer und als Wellenlänge zur Belichtung 254 nm gewählt. Der Grund für die Wahl der Wellenlänge liegt in der höheren Energiedichte und daraus resultierend einer kürzeren Zeitdauer zur Belichtung mit 4 Halbwertsenergiedosen verglichen mit der Belichtung bei 365 nm. 0,5 mol% photoreaktiver Gruppen im Copolymer entsprechen in etwa 200 Benzophenon Gruppen in einem Molekül. Dies bedeutet, dass diese Copolymere nach Belichtung bereits eine sehr große Anzahl an kovalenten Vernetzungspunkten bilden können.

Neben der inter- und intramolekularen Vernetzung von Polymeren im Fasergefüge gibt es die Möglichkeit, dass die Nassfestigkeitseigenschaften von Papier durch hydrophobe Gruppen in Polymeren, die ins Fasergefüge eingebracht wurden, hervorgerufen werden. Je höher der molare Anteil der Benzophenongruppen im Polymer, desto hydrophober wird das Polymer und die Löslichkeit in Wasser nimmt ebenso ab. Da Benzophenon als eingesetzte photoreaktive Gruppe einen hydrophoben Charakter hat, wird überprüft, ob und inwieweit sich die Penetrationscharakteristik der mit Copolymeren behandelten Papiere gegenüber Wasser ändert.

Um zu eruieren, inwiefern die Copolymere mit unterschiedlichen molaren Anteilen an Benzophenon als Leimungsmittel für das Basispapier wirken, wurden Ultraschallpenetrationsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 dargestellt.

Der t60-Wert dient hierbei als qualitative Größe, um die Wasserpenetration über den zeitlichen Verlauf in die Papierprobe zu quantifizieren. Der Parameter gibt die Zeit in Sekunden wieder, bei der 60 % der ursprünglichen Ultraschallintensität an der Empfängersonde nach Messstart erreicht wird. Je höher der t60-Wert ist, desto langsamer penetriert das Wasser in das Fasergefüge ein und desto hydrophober ist das Papier. In vorangegangener Grafik sind die t60-Werte als Funktion der molaren Anteile an MABP im Copolymer dargestellt. Die Modellpapiere, die nicht belichtet wurden (dargestellt als graue Quadrate), zeigen bei steigendem Anteil an MABP im Copolymer eine leichte Erhöhung der Hydrophobierung des Papiers. Dies spiegelt die leichte Erhöhung des t60-Wertes von 0,2 Sekunden auf 1,2 Sekunden wider. Da die Polymere nur physikalisch an den Cellulosefaseroberflächen und Kreuzungspunkten adsorbiert sind, können diese bei der Messprozedur teilweise angelöst werden und die Viskosität somit ansteigen.

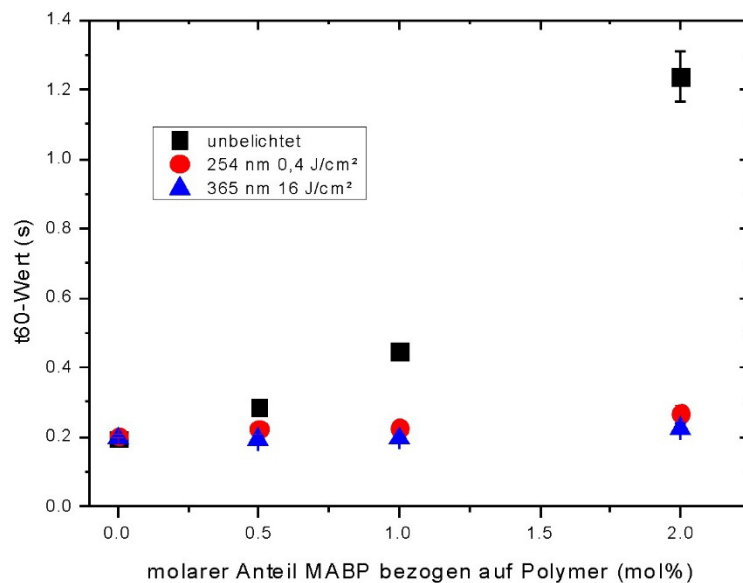


Abbildung 32:  $t_{60}$ -Werte als Funktion des molaren Anteils von MABP im Copolymer nach Leimpresenapplikation von 2%iger wässriger Lösungen und anschließender UV-Belichtung bei unterschiedlichen Belichtungsintensitäten und Wellenlängen; 1,36 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(0,5)), 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1,0)) und 1,0 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(2,0)) bezogen auf trockenen Faserstoff. Die Papiermuster wurden bei 254 nm (rote Kreise) und bei 365 nm (blaue Dreiecke) belichtet. Unbelichtete Papierproben sind durch die schwarzen Quadrate dargestellt.

Die erhöhte Viskosität wiederum hat zur Folge, dass die Penetrationsdynamik ins Fasergefüge verlangsamt wird. 1,2 Sekunden hinsichtlich des  $t_{60}$ -Wertes ist dennoch eine sehr geringe Dauer. Standard-Kopierpapier z.B. hat einen  $t_{60}$ -Wert von 35 bis 60 Sekunden. Wenn das Copolymer im Modellpapier durch Belichtung kovalent vernetzt ist, ist keine signifikante Veränderung des  $t_{60}$  Wertes zu verzeichnen. Einen Beitrag zum Anstieg der Nassfestigkeit durch eine Hydrophobierung des Papiers kann somit ausgeschlossen werden.

## 5.5 Einfluss von Belichtungsintensität, Wellenlänge und Belichtung an Tageslicht auf die Nassfestigkeitsentwicklung

Um eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit von mit dem Copolymer behandelten Papiere zu erreichen, ist es notwendig, eine ausreichende Vernetzung im Fasergefüge zu induzieren. Diese Anregung und Vernetzung von Benzophenon ist direkt abhängig von der Intensität der UV-Belichtung. Dazu wird in diesem Kapitel der Einfluss der Belichtungsintensität auf die Festigkeitseigenschaften des Modellpapiers untersucht. Laborblätter die mit 0,95 Gew.-% des P(DMAA-co-MABP(1%)) behandelt wurden, wurden zu diesem Zweck mit variablen UV-Intensitäten zwischen 0 und 16 J/cm² bei



zwei unterschiedlichen Wellenlängen (254 nm und 365 nm) einseitig sowie zweiseitig belichtet. Die relativen Nassfestigkeiten wurden an Modellpapieren gemessen, die alle eine konstante Menge an Polymer trugen und hinsichtlich der Faserzusammensetzung identisch waren.

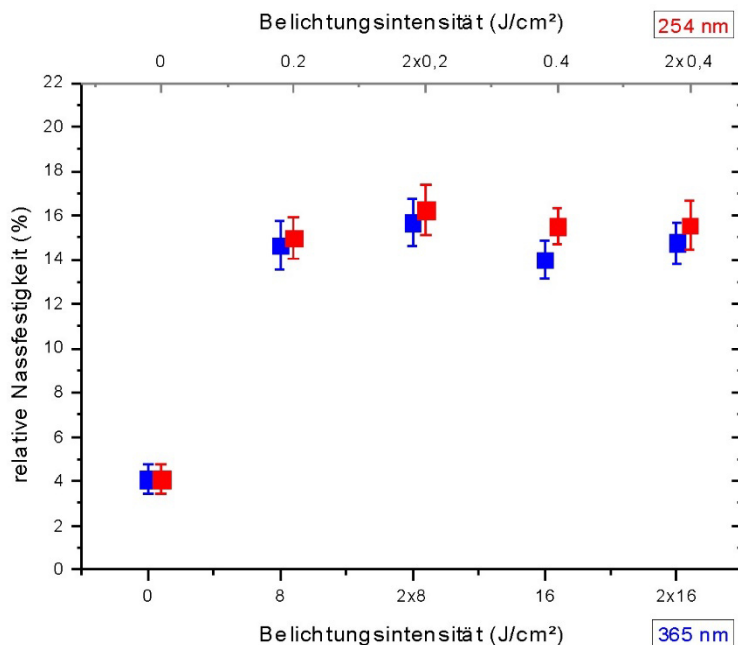


Abbildung 33: Relative Nassfestigkeit als Funktion der UV-Belichtung bei 365 nm (blaue Quadrate) und 254 nm (rote Quadrate), nach Behandlung der Papiere mit P(DMAA-co-MABP(1%)). Der Anteil an Copolymer bezogen auf trockene Faser liegt bei 0,95 Gew.-%. Beidseitige Belichtung ist gekennzeichnet durch ein 2x vor dem Wert der Belichtungsintensität.

In Abbildung 33 wird deutlich, dass bereits bei einer Belichtungsintensität von 8 J/cm² bei 365 nm und 0,2 J/cm² bei 254 nm eine signifikante Steigerung der relativen Nassfestigkeit auf 14 - 15 % zu verzeichnen ist. Eine beidseitige Belichtung der behandelten Papierproben ergibt eine nochmalig leicht, jedoch nicht signifikant höhere, Nassfestigkeit verglichen mit der einseitigen Belichtung. Ebenso ist erneut keine signifikante Änderung der zu erzielenden Nassfestigkeit bei Änderung der Wellenlänge von 365 nm auf 254 nm zu verzeichnen. Da jedoch die Belichtung bei dem kurzwelligeren UV Licht eine durchgehend leicht bessere Nassfestigkeit ergibt und die Zeit um 50 % der photoreaktiven Gruppen anzuregen deutlich geringer ist, wurden für weitere Untersuchungen als Standard, wenn nicht anders gekennzeichnet, die Papierproben zweiseitig bei 254 nm belichtet. Die, bei den beschriebenen Konditionen erzielbare relative Nassfestigkeit, liegt bei etwa 16 %, was einen sehr guten Startpunkt darstellt, da per Definition ab 10 - 15 % relativer Nassfestigkeit ein Papier als nassfest gilt.

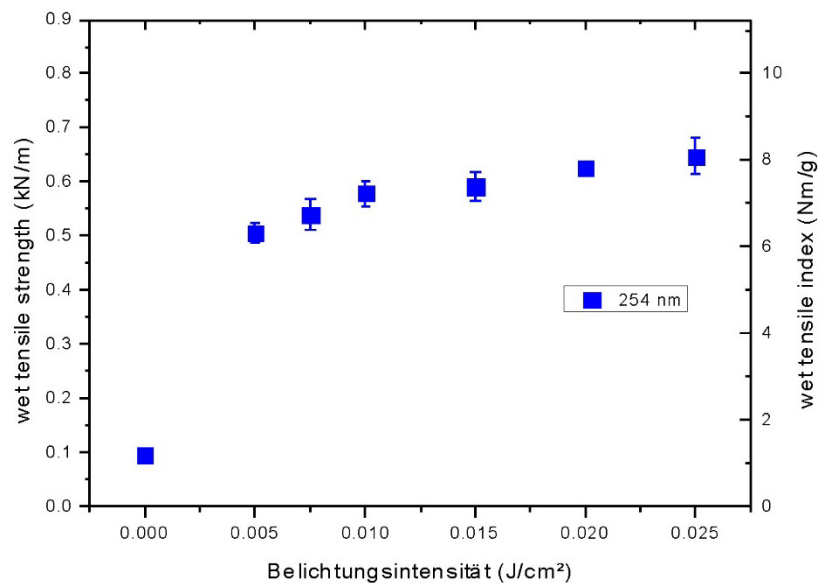


Abbildung 34: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Belichtungsintensität bei 254 nm nach Behandlung der Modellpapiere mit 2%iger wässriger Lösung des P(DMAA-co-MABP(1%)); (1,24 Gew.-% Polymer bezogen auf trockene Fasern).

Um die optimale resultierende Nassfestigkeit bei gleichzeitig möglichst geringem Energieeinsatz bei der Belichtung zu eruieren, wurden die Papierproben in einer UV-Kammer zunächst bei 254 nm und der geringsten möglichen Belichtungsintensität von 0,005 J/cm² belichtet. Abbildung 34 zeigt, dass bereits bei dieser geringen Belichtungsintensität, was einer Belichtungszeit von 13 s entspricht, eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit von 0,1 kN/m auf 0,5 kN/m zu verzeichnen ist. In Bezug auf die relative Nassfestigkeit bedeutet dies einen Anstieg von 2 % relativer Nassfestigkeit in unbelichtetem Zustand auf 11 % relativer Nassfestigkeit nach Belichtung. Da bereits diese geringe Belichtungsintensität bei 254 nm ausreicht, um eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit zu erzielen, ist es denkbar, dass mit photoreaktivem Polymer behandelte Papier nach gewisser Zeit bei normaler Lagerung unter Tageslicht eine Veränderung der Nassfestigkeitseigenschaften zeigt. Für den Produktionsprozess könnte dies Vorteile bringen, da z.B. bei nassfesten Verpackungen die Nassfestigkeit ohne weiteres Aufbringen thermischer Energie oder Lichtenergie nur durch Lagerung im Ladenregal induziert bzw. verstärkt werden könnte. Um dies zu prüfen, wurden Papiere mit 2%iger wässriger Lösung von P(DMAA-co-MABP(1%)) behandelt, was 1,11 Gew.-% Polymer bezogen auf trockene Faser entspricht. Die Papiere wurden in unterschiedlichen Vorbelichtungsstufen von nicht belichtet bis 2x0,2 J/cm² bei 254 nm vorbelichtet, hergestellt.

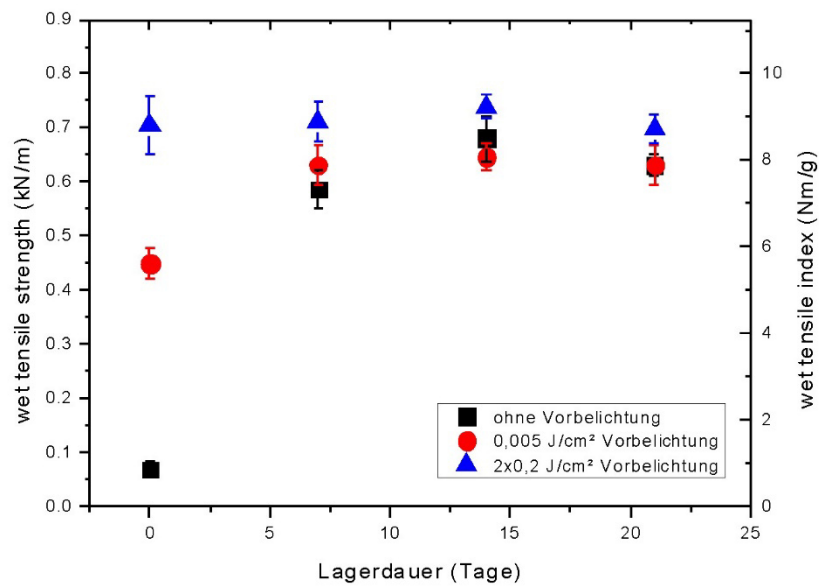


Abbildung 35: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Lagerdauer unter Tageslicht hinter einer Fensterscheibe. Die schwarzen Quadrate zeigen die Ergebnisse ohne Vorbelichtung; die roten Kreise nach 0,005 J/cm<sup>2</sup> und die blauen Dreiecke nach 2x0,2 J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm.

Anschließend wurden die Papiermuster normalem Tageslicht hinter einer Fensterscheibe über einige Wochen ausgesetzt und die Festigkeitseigenschaften in definierten Zeitabständen ausgeprüft. In der vorigen grafischen Auswertung ist zum einen zu erkennen, dass die Vorbelichtung mit 0,005 J/cm<sup>2</sup> erneut eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit erzeugt. Zum anderen wird deutlich, dass alle Papiermuster, die nicht mit 4 Halbwertsenergiesdosen (E1/2) vorbelichtet wurden (2x0,2 J/cm<sup>2</sup>) nach einer Lagerzeit von 7 Tagen unter normalem Tageslicht annähernd den Wert der Nassfestigkeit verglichen mit der Belichtung von 2x0,2 J/cm<sup>2</sup> erreichen. Nach einer Lagerzeit von 2 Wochen ist kein signifikanter Unterschied in den Nassfesteigenschaften aller Papierproben unabhängig der Vorbelichtung zu erkennen. Die Anwesenheit von UVA- und UVB-Strahlung im Tageslicht und der UVA-Strahlung, die zum Teil auch in geschlossenen mit Fenstern bestückten Räumen vorhanden ist, kann also zu einer Anregung der photoreaktiven Gruppen im Polymer führen. Die in geschlossenen Räumen vorhandenen langwelligen UV-Strahlen (380 – 315 nm) sind ausreichend, um die photoreaktiven Gruppen im Polymer anzuregen und eine Vernetzung innerhalb des Fasergefüges zu induzieren. Für bestimmte Produkte, die nicht direkt nach dem Herstellungsprozess eine Nassfestigkeit aufweisen müssen, könnte dies eine Möglichkeit zu Energieeinsparungen sein.

## 5.6 Einfluss der Masse an Polymer relativ zu trockener Faser, Mehrfachbeschichtung und Vergleich PAAE hinsichtlich der Nassfestigkeitsentwicklung

Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Nassfestigkeitsentwicklung eines Papiers determiniert, ist die Menge an Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff. Um den Effekt der variierenden Menge an photoreaktivem Polymer auf die resultierende Nassfestigkeit des Papiers zu untersuchen, wurde eine Reihe an Modellpapieren mit unterschiedlichen Konzentrationen der wässrigen Lösung des P(DMAA-co-MABP(1%)) über Leimpresenapplikation vorbereitet. Die maximale Konzentration der wässrigen Lösung des photoreaktiven Polymers P(DMAA-co-MABP(1%)) in der Leimpresse, hinsichtlich Viskosität und daraus resultierend der Applizierbarkeit auf der Leimpresse, lag bei 2 Gew.-%. Der maximale Anteil an Polymer bezogen auf trockene Faser betrug 1,2 Gew.-%. Parallel dazu wurde eine Vergleichsreihe mit gleichem Modellrohpaper und Applikation eines kommerziell erhältlichen Polyamidoaminepichlorhydrin-Harzes (PAAE; Eka WS XO) hergestellt. Abbildung 36 verdeutlicht den Vergleich der beiden Konzentrationsreihen hinsichtlich der resultierenden relativen Nassfestigkeit.

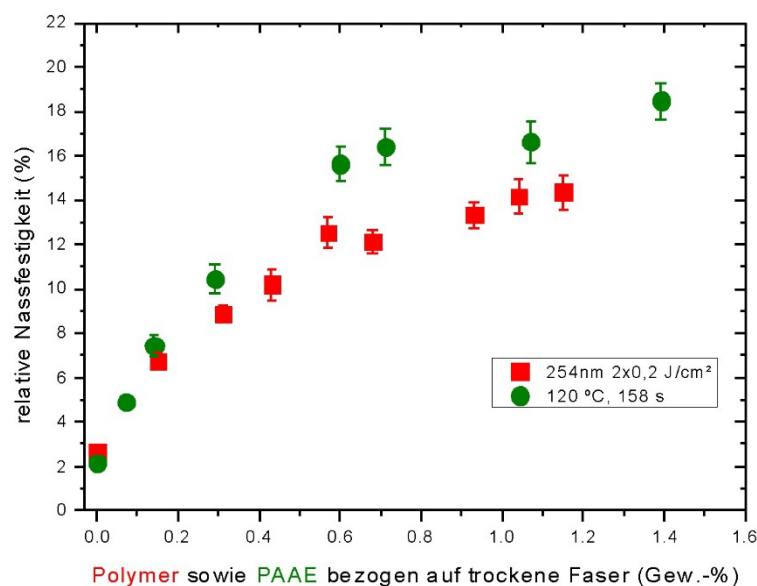


Abbildung 36: Relative Nassfestigkeit als Funktion des Anteils an photoreaktivem Copolymer im Papier nach Leimpresenapplikation von (a) wässrigen Lösungen von P(DMAA-co-MABP(1%)) und anschließender Belichtung bei 254 nm (rote Quadrate) und (b) Leimpresenapplikation von wässrigen Lösungen eines PAAE (Eka WS XO) und anschließender Kontakt Trocknung bei 120 °C für 158 s (grüne Kreise).

Die Papiere, welche mit photoreaktivem Polymer behandelt wurden, wurden nach der Kontakt Trocknung bei 254 nm 2x0,2 J/cm² belichtet. Die Muster, welche mit

---

kommerziellem PAAE behandelt wurden, wurden über die Kontakttrocknung bei 120 °C und 158 s einer thermischen Vernetzung unterzogen. Die Modellpapiere, die kein Polymer beinhalten, wurden dennoch über die Leimpresen mit Wasser behandelt, um die Vergleichbarkeit innerhalb dieser Reihe zu gewährleisten.

Bei diesen nur mit Wasser behandelten Modellpapieren wurden Werte der relativen Nassfestigkeit von 2 – 3 % erzielt. In der Konzentrationsreihe von 0,2 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% von photoreaktivem Polymer steigt die relative Nassfestigkeit von 7 auf 14 % an. Es scheint, dass ab einer Konzentration von 1 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1%)) ein Plateau der relativen Nassfestigkeit erreicht ist. Per Definition der relativen Nassfestigkeit sind nassfeste Papiere bereits mit einem Anteil an photoreaktivem Polymer von 0,5 Gew.-% zu realisieren. Der Verlauf der erhaltenen Nassfestigkeit in der Vergleichsreihe mit PAAE ist sehr ähnlich zu dem des photoreaktiven Polymers. Dabei werden leicht höhere Werte der relativen Nassfestigkeit von 16 – 17 % in vergleichbarem Bereich des Masseanteils an Polymer im Fasergefüge erzielt. Neben diesem leichten Nachteil ist festzustellen, dass beim Einsatz des photoreaktiven Polymers eine sehr gezielte Einstellung der Nassfestigkeit des Papiers auch über die Masse an Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff bei sehr milden Umgebungszuständen von 23 °C und 50 % relativer Raumfeuchte zu realisieren ist.

Um noch höhere Konzentrationen an photoreaktivem Polymer im Fasergefüge zu erzielen, wurde eine Mehrfachbeschichtung der Modellpapiere über die Leimpresse durchgeführt. Bei der Mehrfachbeschichtung wurde das photoreaktive Copolymer P(DMAA-co-MABP(1%)) als wässrige Lösung in nacheinander folgenden Durchgängen durch die Leimpresse mit dazwischen liegenden Trocknungsstufen umgesetzt. Die Konzentration der wässrigen Lösung des photoreaktiven Polymers P(DMAA-co-MABP(1%)) lag erneut bei 2 % und es konnten maximal drei Durchgänge erzielt werden. Die Limitierung war hierbei die deutlich verstärkte Faltenbildung der Laborhandmuster nach 2. und 3. Leimpresendurchgang.

In Abbildung 37 wird verdeutlicht, dass die Nassfestigkeit durch Einbringen von höheren Anteilen an photoreaktivem Polymer in das Modellpapier in einer weiteren Steigerung der Nassfestigkeit resultiert. Nach doppelter Beschichtung über die Leimpresse sind ca. 1,8 Gew.-% Copolymer bezogen auf trockenem Faserstoff im vorhanden. Hierbei wird eine Nassfestigkeit von 0,81 kN/m erzielt und liegt um gut 0,1 kN/m über dem Wert, der nach Einfachbeschichtung erhalten wird.

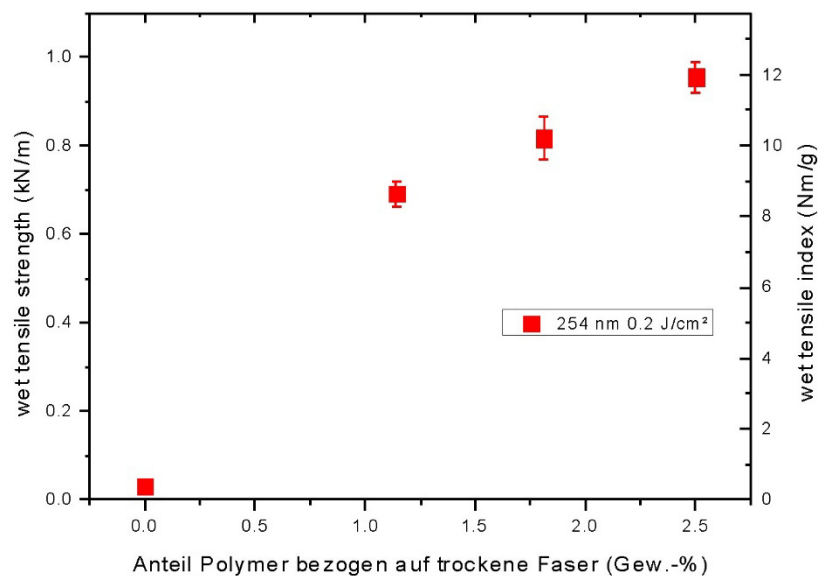


Abbildung 37: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Masseanteils an photoreaktivem Polymer P(DMAA-co-MABP(1%)) im Fasergefüge realisiert durch Mehrfachbeschichtung in der Leimpresse mit einer 2%igen wässrigen Lösung des Polymers.

Nach 3-facher Beschichtung steigert sich die Nassfestigkeit um weitere 0,15 kN/m bei einer Konzentration von 2,5 Gew.-% Polymer im Blatt. Dieser Wert entspricht einer relativen Nassfestigkeit von ca. 20 %. Das scheinbar erhaltene Plateau der erzielbaren Nassfestigkeit in der Konzentrationsreihe bis 1,2 Gew.-% Polymer siehe Abbildung 36 kann theoretisch über eine weitere Applikationsstufe des photoreaktiven Copolymers und der daraus resultierenden Erhöhung des Anteils an Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff übertroffen werden. Über einen weiteren Anstieg der Menge an Polymer im Fasergefüge kann die Nassfestigkeit weiter positiv beeinflusst werden.

## 5.7 Auswirkung der Belichtung auf optische Eigenschaften des Modellpapiers

Die optischen Eigenschaften von Papierprodukten sind besonders wichtig, wenn es um hochqualitative Druckpapiere und einer weiteren Vielzahl an Spezialpapieren wie z.B. Dekorpapier und bestimmte Hygienepapiere geht. Durch die Belichtung bei UV-Strahlung ist damit zu rechnen, dass sich der Farbort und die Weiße des Papiers mit steigender Intensität der Belichtung verändert. Um diese Veränderung zu quantifizieren wurden die Farbwerte nach Belichtung bei 254 nm und 365 nm bestimmt. Die relativen Veränderungen der Farbwerte sind in folgender Grafik dargestellt.

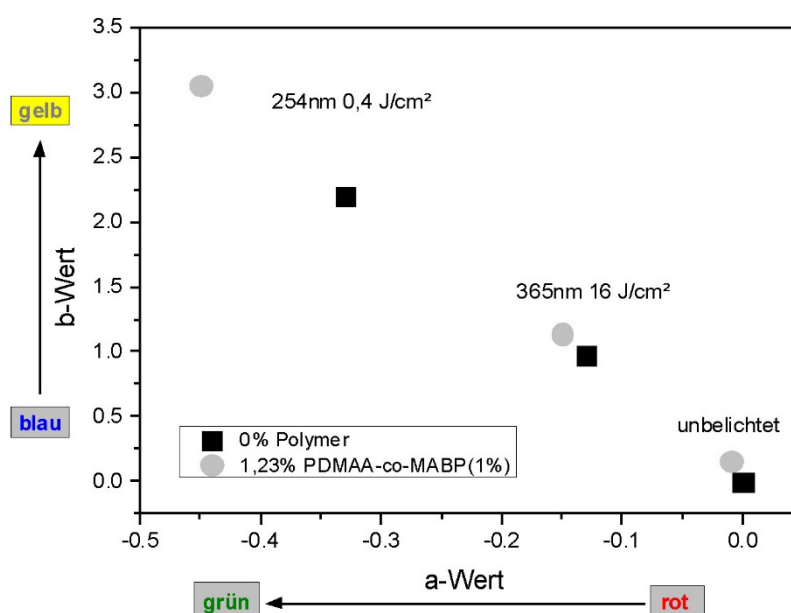


Abbildung 38: Relative Veränderung von a-Wert und b-Wert von Laborhandmustern ohne Copolymer (schwarze Quadrate) und 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1%)) im Fasergefüge (graue Kreise) und anschließender UV-Belichtung.

Der Ausgangsfarbort eines nicht modifizierten Modellpapiers ohne Belichtung liegt bei -0,37 a-Wert und 0,74 b-Wert. Die Belichtung bei 365 nm resultiert in einer Farbortverschiebung um 0,14 ins Grüne und um 1,0 ins Gelbe. Bei Belichtung unter 254 nm ist diese Veränderung bei 0,35 ins Grüne und 2,3 ins Gelbe. Betrachtet man die Farbortverschiebung bei mit photoreaktivem Polymer behandelten Papier ist zu erkennen, dass dies bereits einen Einfluss auf den Farbort hat. Unbelichtete modifizierte Papiere weisen ebenso einen leichten Gelb-Shift auf (0,16).

Dieser Trend zur Farbortverschiebung wächst mit Belichtungsintensität und mit der höher energetischen kurzwelligeren UV-Strahlung von 254 nm. Die Belichtung mit UV-Strahlung von 365 nm erzeugt eine Farbortverschiebung um 0,15 (bei 254 nm 0,45) ins Grüne und um 1,14 (bei 254 nm 3,05) ins Gelbe. Auf Grund dieser Tatsache ist eine zukünftige Nassverfestigung von Papierprodukten mit Hilfe von photoreaktiven Polymeren und anschließender UV-Belichtung limitiert auf Papiersorten, die keine oder wenig stricte Anforderungen hinsichtlich des Farborts, wie z.B. braune Verpackungspapiere, haben.

---

## **5.8 Korrelative Raman und Fluoreszenzmikroskopie Aufnahmen von Modellpapieren behandelt mit P(DMAA-co-MABP)**

Die Untersuchungen, welche in diesem Kapitel dargelegt sind, sind in enger Zusammenarbeit mit Dr. Marek Janko (Raman Spektroskopie, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt) und im Rahmen der Doktorarbeit von Dipl.-Biol. Steven Bump und M.Sc. Laura Babel (Fluoreszenzmikroskopie, Arbeitsgruppe von PD Dr. Tobias Meckel TU Darmstadt) entstanden. Die Erkenntnisse sind bei Biomacromolecules im Jahr 2015 veröffentlicht worden. [95]

Ein besseres Verständnis über die örtliche Lage des photoreaktiven hydrophilen Polymers P(DMAA-co-MABP) und die Vernetzung des Polymers im Fasergefüge ist für eine Klärung des Mechanismus der Nassverfestigung von Papier über photoreaktive Vernetzung die Basis. Im Folgenden werden die Ergebnisse der kombinierten Raman- und Fluoreszenzmikroskopie an mit photoreaktiven Polymer behandelten Modellpapier dargelegt. Es wurden Modellpapiere einer Flächenmasse von 23,5 g/m<sup>2</sup> bestehend aus 100 % Baumwolllinters ohne weitere Additive oder Füllstoffe hergestellt. Anschließend wurde das Basispapier in eine wässrige Lösung des Copolymers getaucht und anschließend getrocknet.

Im ersten Schritt wurde das photoreaktive Polymer im Fasergefüge über Raman Spektroskopie identifiziert. Das Raman Spektrum von mit photoreaktivem Copolymer behandeltem Papier konnte mit dem Spektrum des reinen Modellpapiers und dem Spektrum des Copolymers an sich verglichen werden. Die Spektren sind in Abbildung 39 dargestellt.



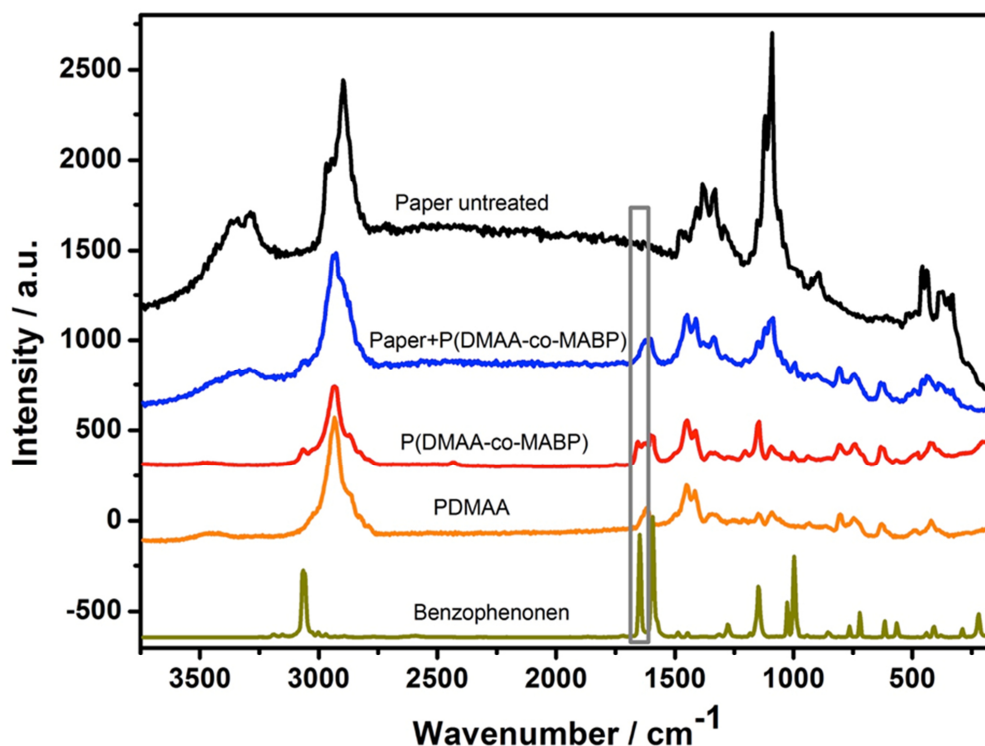


Abbildung 39: Raman-Spektren von nicht modifiziertem Basispapier (schwarz), mit P(DMAA-co-MABP) modifiziertem Papier nach Extraktion in THF (150 min., blau), photoreaktives Copolymer P(DMAA-co-MABP) (rot), Homopolymer P(DMAA) (orange) sowie Benzophenon (grün). (Alle Spektren wurden von Dr. Marek Janko der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt aufgenommen).[95]

Das Copolymer P(DMAA-co-MABP) weist zahlreiche Banden im Bereich von  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  auf. Die charakteristische Bande für das Polymer befindet sich bei  $2931\text{ cm}^{-1}$ . Die kennzeichnenden Banden für das Copolymer, welche gleichzeitig am besten mit den Banden des Rohpapiers zu unterscheiden sind, liegen bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1655\text{ cm}^{-1}$  und  $2935\text{ cm}^{-1}$ . Die Cellulose des unmodifizierten Basispapiers weist spezifische Banden bei etwa  $1091\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1331\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$  und  $2897\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen auf. Das Spektrum von mit P(DMAA-co-MABP) modifiziertem Papier zeigt sich als eine Überlagerung der Spektren des Basispapiers und des Polymers selbst.

Betrachtet man die beiden charakteristischen Banden bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1655\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des photoreaktiven Copolymers und vergleicht diese Banden mit dem Spektrum des mit Copolymer behandelten und belichteten Basispapiers, fällt auf, dass nur der Peak bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist. Da der Peak bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  der Streck-Schwingung der C=O Carbonylgruppe in den Benzophenongruppen zugeordnet werden kann, wird die Hypothese unterstützt, dass das Polymer nach UV-Belichtung kovalent im Fasergefüge gebunden ist (siehe Abbildung 21).

Basierend auf den ersten Messungen sollte darauffolgend untersucht werden, ob die Lokalisation des photoreaktiven Copolymers anhand der charakteristischen Banden über

Raman Mikroskopie möglich ist. Dazu wurden zweidimensionale Raman-Scans der mit photoreaktiven Copolymer behandelten und belichteten Basispapiere aufgenommen. Da sich bei der Trocknung der Papierproben Polymer an den Faserkreuzungspunkten anreichern kann, wurden diese Bereiche untersucht.

Die typischen zweidimensionalen Raman-Scans von mit P(DMAA-co-MABP) modifiziertem Basispapier sind in Abbildung 40 dargestellt. Je intensiver das Raman Signal ist, desto intensiver gefärbt sind die roten und grünen Bereiche in der Abbildung.

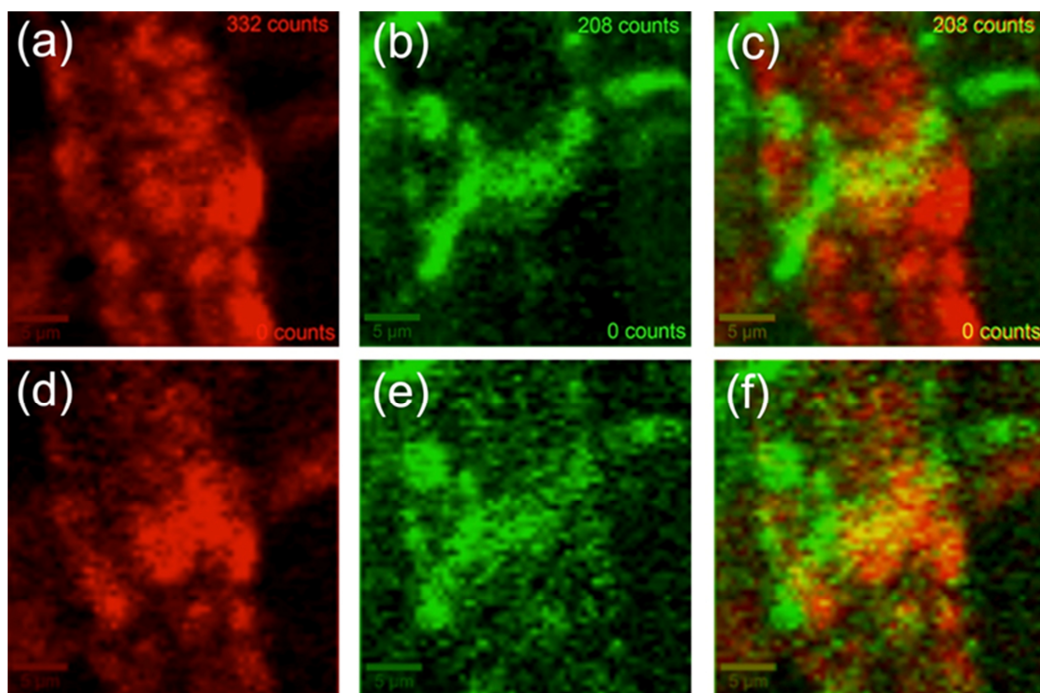


Abbildung 40: Zwei-Dimensionale Raman-Scans (30 µm x 30µm) von einem Faserkreuzungspunkt. Die Intensität des Raman Signals korreliert mit der Intensität der Färbung in rot oder grün. (a) beruht auf der charakteristischen Cellulose-Bande bei 2850 – 2910 cm<sup>-1</sup>, (b) auf der charakteristischen Bande von P(DMAA-co-MABP) bei 2925 – 2990 und in (c) ist eine Überlagerung von (a) und (b) dargestellt. In (d) ist die Intensität der charakteristischen Cellulose-Bande bei 1075 – 1135 cm<sup>-1</sup>, in (e) die Intensität der charakteristischen P(DMAA-co-MABP) Bande bei 1550 -1700 cm<sup>-1</sup> und in (f) eine Überlagerung von (d) und (e) dargestellt. (Die Zweidimensionalen Raman-Scans wurden von Dr. Marek Janko der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt aufgenommen).[95]

Die Raman-Intensität für Cellulosefasern (a) und (d) sowie für das photoreaktive Copolymer (b) und (e) zeigen, dass die Bereiche, bei denen die Intensität des Signals für Cellulose geringer ist, gleichzeitig eine hohe Intensität für das Signal des photoreaktiven Copolymers aufweisen. Zunächst ist erkennbar, dass Copolymer-Signale mit hoher Intensität (starker Grünfärbung) immer in der Nähe zu Cellulosefaserfibrillen erkennbar sind, welche die Brücken an dem Kontaktpunkt zweier kreuzender Fasern bilden. Es ist ebenso erkennbar, dass das Polymer neben dem Kreuzungspunkt selbst auch vermehrt in Vertiefungen der Cellulosefaseroberfläche zu finden ist. Dies ist begründet im

Massetransport des Polymers nach dem Prozedere der Tauch-Beschichtung und anschließender Trocknung. Eine glattere und homogene Cellulosefaseroberfläche kann zu einer vergrößerten Kontaktfläche zwischen den Cellulosefasern führen und so zur Nassfestigkeitsentwicklung beitragen.

Kombiniert man die zweidimensionalen spektroskopischen Raman Aufnahmen mit Durchlicht-Mikroskopie und konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie, aufgenommen im genau gleichen Bereich der Papierprobe, können weitere grundlegende Ergebnisse hinsichtlich der Lokalisation des photoreaktiven Polymers im Fasergefüge gewonnen werden. Abbildung 41 zeigt die Überlagerung von Raman Scans mit Aufnahmen der Durchlichtmikroskopie.

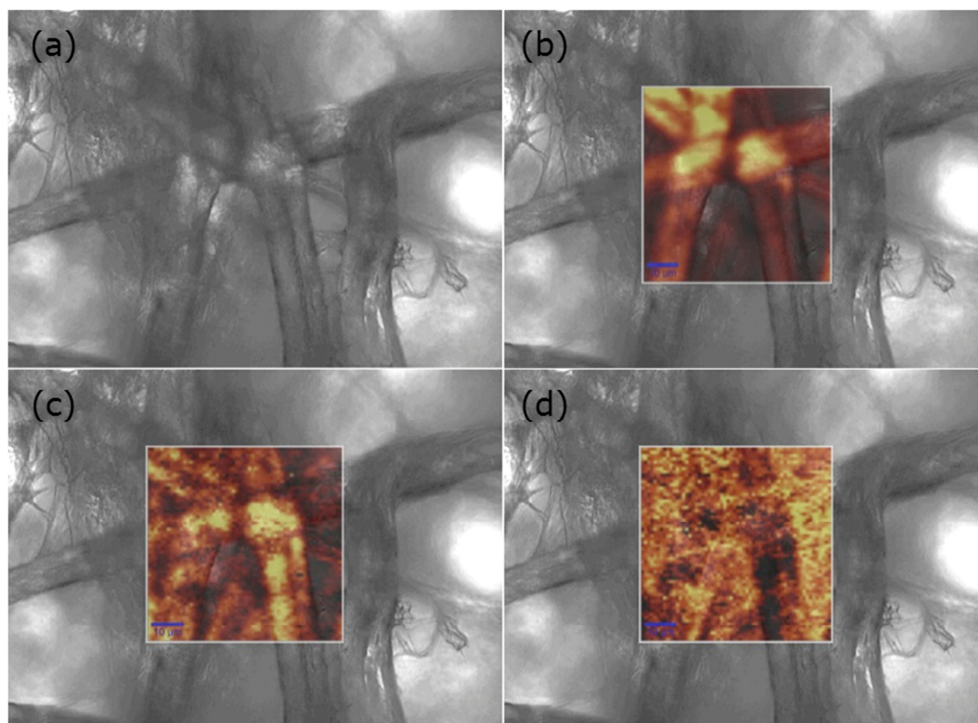


Abbildung 41: Konfokale durchlichtmikroskopische Aufnahme des Cellulosefasernetzwerks (a), Überlagerung der gleichen Aufnahme mit einem Raman 2D-Scan derselben Stelle (b) (60 x 60 µm), Überlagerung der Aufnahme (a) mit dem Raman 2D-Scan für die charakteristische Bande der Cellulose bei etwa 2900 cm<sup>-1</sup> (c), Überlagerung der Aufnahme (a) mit dem Raman 2D-Scan für die charakteristische Polymer Absorptionsbande bei 2920 cm<sup>-1</sup> (d). (Durchlichtmikroskopieaufnahmen wurden im Rahmen der Doktorarbeit von M.Sc. Laura Babel der Arbeitsgruppe von PD Dr. Meckel, TU Darmstadt, aufgenommen; Raman 2D-Scans wurden von Dr. Marek Janko der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt, aufgenommen).[95]

Dabei wird deutlich, dass sich das photoreaktive Polymer vornehmlich in Poren von Cellulosefasern und zwischen einzelnen Cellulosefasern befindet. In Abbildung 41 (d) ist zu erkennen, dass das photoreaktive Copolymer sich um den Faserkreuzungspunkt und den vorhandenen Fibrillen wie eine Art Netz schließt.



Diese Erkenntnis konnte durch eine weitere Kombination von mikroskopischen Aufnahmen bestätigt werden. Hierzu wurde von Dr. Alexander Böhm (Arbeitskreis von Prof. Dr. Biesalski, TU Darmstadt) ein fluoreszenzmarkiertes (Rhodamin) photoreaktives Terpolymer P(DMAA-co-MABP-co-RhBMAT) hergestellt. Das Modellpapier wurde in Analogie zu den bisher in Kapitel 5.8 dargestellten Ergebnissen mit dem fluoreszenzmarkierten Polymer behandelt. Anschließend wurden sowohl Fluoreszenzmikroskopie Aufnahmen der mit Calcofluor Weiß versehenen Papierprobe gemacht, als auch durchlichtmikroskopische Aufnahmen der gleichen Probenstelle erstellt.

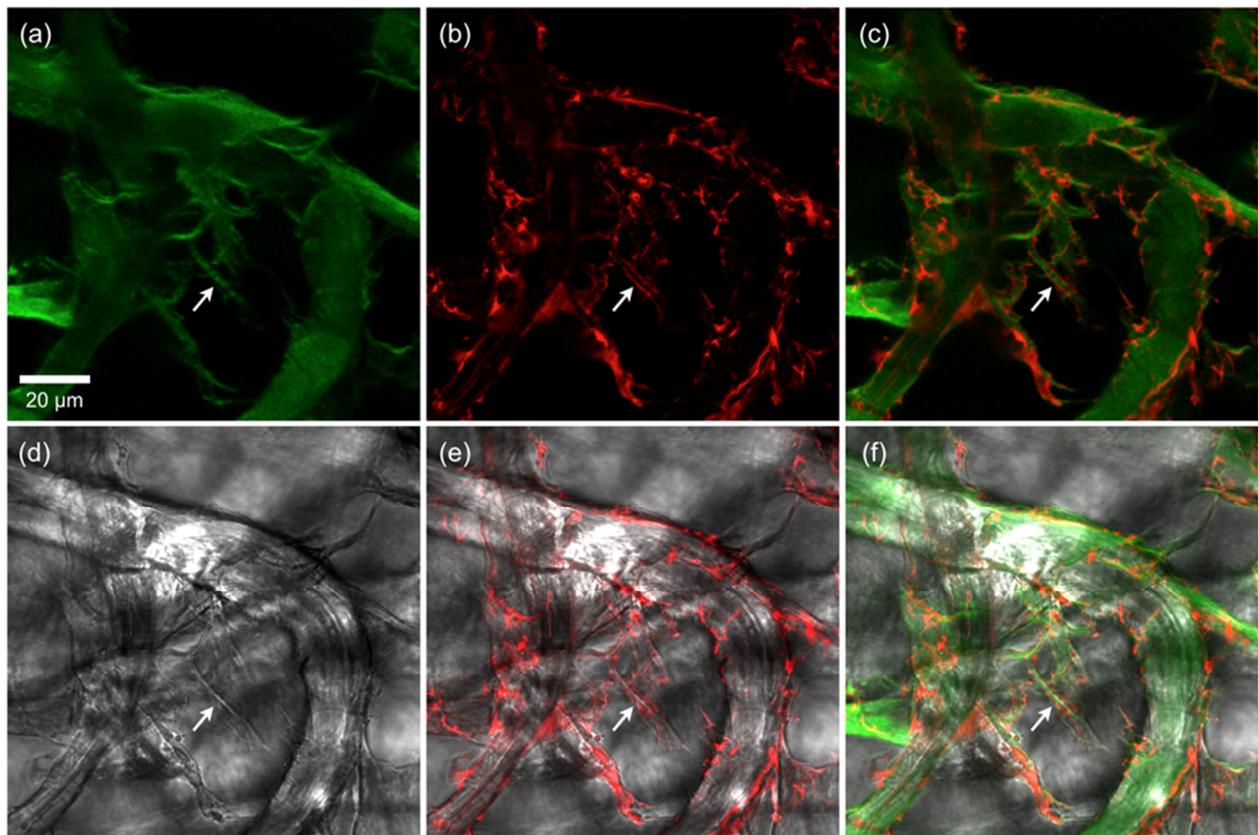


Abbildung 42: Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie Aufnahmen des mit Calcofluor Weiß sowie dem fluoreszenzmarkierten photoreaktiven Polymer behandelten Basispapiers in unterschiedlichen Kanälen. (a) Cellulosefasern, (b) fluoreszenzmarkiertes photoreaktives Polymer und die Überlagerung von beiden (c). Durchlichtmikroskopische Aufnahme der gleichen Stelle wie (a) (d), sowie Überlagerung von (d) mit (b) und Überlagerung von (d) mit (a) und (b). (Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie Aufnahmen wurden im Rahmen der Doktorarbeit von Dipl.-Biol. Steven Bump der Arbeitsgruppe von PD Dr. Tobias Meckel, TU Darmstadt aufgenommen).[95]

Die einzelnen Aufnahmen und deren Überlagerungen sind in Abbildung 42 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich das Polymer hauptsächlich in der Nähe von Faserfibrillen befindet. Ein Beispiel ist in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnet. Ebenso befindet sich das Polymer vornehmlich an den Faserkreuzungspunkten.[95]

---

In den Kapiteln 5.3 - 5.6 wurde dargelegt, dass Papier über die Oberflächenapplikation des photoreaktiven Copolymers P(DMAA-co-MABP) und anschließender UV-Belichtung nassfest ausgerüstet werden kann. Die Nassfestigkeit kann über den molaren Anteil der photoreaktiven Gruppe im Polymer selbst, der Masse an Copolymer bezogen auf trockene Faser sowie über die Belichtungsintensität bei den Wellenlängen 365 nm und 254 nm gesteuert werden. Der Mechanismus der Nassverfestigung erfolgt mittels Homo-Crosslinking als auch über Co-Crosslinking, da die Vernetzungsreaktion unspezifisch mit allen benachbarten aliphatischen CH-Gruppen erfolgt. Da jedoch eine deutlich größere Anzahl der aliphatischen Gruppen auf der Oberfläche der Cellulosefasern im behandelten Papier vorliegt, liegt es nahe, dass der dominierende Effekt der Nassverfestigung auf Co-Crosslinking beruht. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass sich das Polymer vornehmlich an Faserkreuzungspunkten und an Faserfibrillen befindet. Die CH / CH<sub>2</sub> Raman Intensität bei 2850 -2915 cm<sup>-1</sup> in den Bereichen, an denen sich vermehrt Polymer befindet ist erniedrigt, was durch die kovalente Vernetzung des Benzophenon mit der Cellulose hervorgerufen wird. Diese Erkenntnis stützt die Hypothese, dass vornehmlich Co-Crosslinking mit der Cellulosefaser vorliegt und dies der Hauptgrund für die Steigerung der Nassfestigkeit im Papier ist.

## 6 Photovernetzbare Polyvinylamine

Auf Grund der Einschränkung der Nutzung der photoreaktiven Polymere auf Basis Dimethylacrylamid auf alleinige Oberflächenapplikation, ist es eine Notwendigkeit, die bisherigen positiven Ergebnisse hinsichtlich der erzielbaren Nassfestigkeit auf ein kationisches wasserlösliches Polymer, welches ebenso in der Masse eingesetzt werden kann, zu übertragen. Die Wahl fiel aus unterschiedlichen Gründen auf das Copolymer Polyvinylformamid-co-Vinylamin P(VFA-co-VAm). Zum einen wird eine Vielzahl dieser Copolymere bereits in der Papierindustrie eingesetzt, das heißt die Hürde einer Einführung eines photoreaktiven P(VFA-co-VAm) in die industrielle Papierherstellung ist niedrig. Zum anderen wird neben einer Steigerung der Trockenfestigkeit eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit, der mit P(VFA-co-VAm) behandelten Papiersubstrate, erzielt. Ein weiterer Nebeneffekt ist die positive Wirkung auf die Fein- und Füllstoffretention im Falle einer Masseapplikation im Wet-End.

### 6.1 Synthese und Charakterisierung von NHS-BP

Um eine polymeranaloge Umsetzung des handelsüblichen P(VFA-co-VAm) umsetzen zu können, wurde ein Benzophenon tragender Aktivester synthetisiert und charakterisiert.

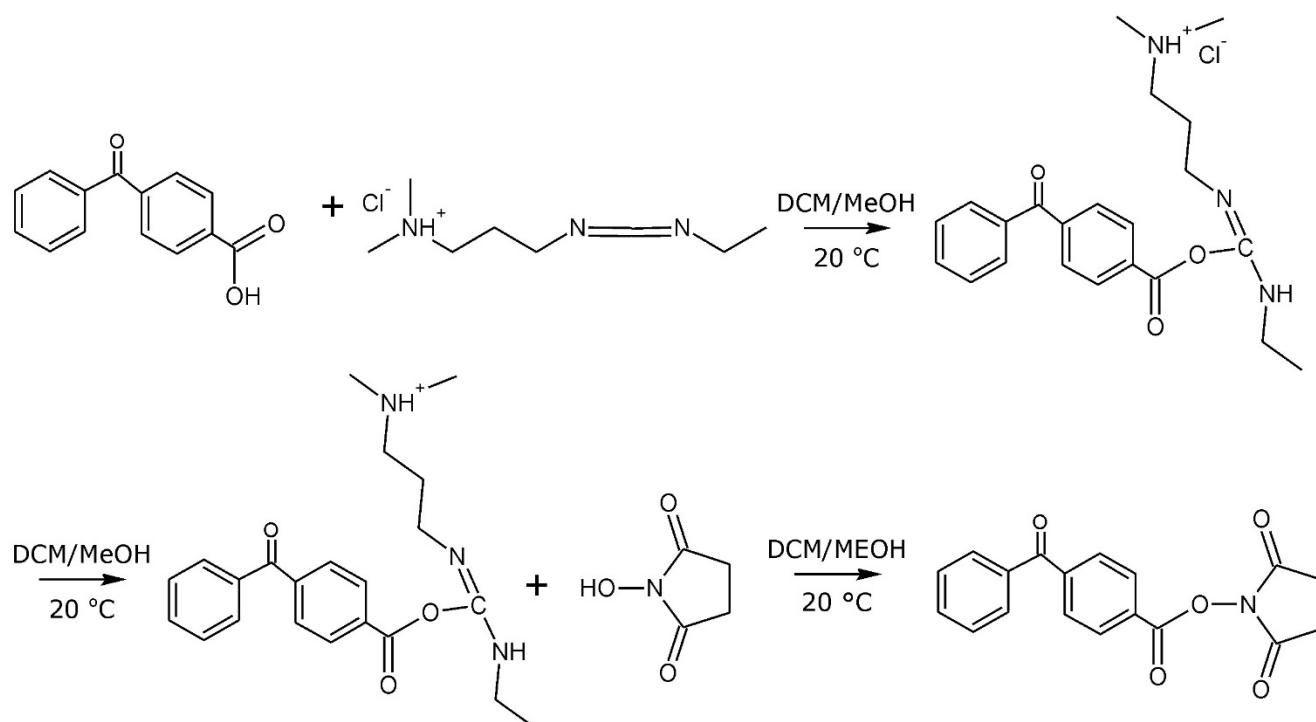


Abbildung 43: Chemische Strukturformeln zum Reaktionsschema der Herstellung des Aktivesters (Hydroxysuccinimidylester) von 4-Carboxybenzophenon.

Abbildung 43 zeigt das Reaktionsschema zur Herstellung des Hydroxysuccinimidylesters von 4-Carboxybenzophenon (NHS-BP).

Die Identifikation der Reinsubstanz des gewünschten Aktivesters von 4-Carboxybenzophenon erfolgt über literaturbekannte (Masterthesis Jeremy Adam Ryan 2005) chemische Verschiebungswerte der erhaltenen Signale.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,28 (2H, m), 7,90 (2H, m), 7,81 (2H, m), 7,63 (1H, m), 7,49 (2H, m), 2,94 (4H, s). Das Signal bei chemischer Verschiebung von  $\delta = 3,1$  ppm wird erzeugt durch die Protonen des Succinimids (markiert mit 1 bis 1''') und das Integral des Signals entspricht einer Intensität von 4. Die Signale, die von den Protonen des Benzophenons erzeugt werden, liegen weiter im Tieffeld im Bereich der chemischen Verschiebung von  $\delta = 7,5$  bis 8,3. In Abbildung 44 sind die einzelnen Protonen den einzelnen Signalen und der Intensität derer Integrale zugeordnet.

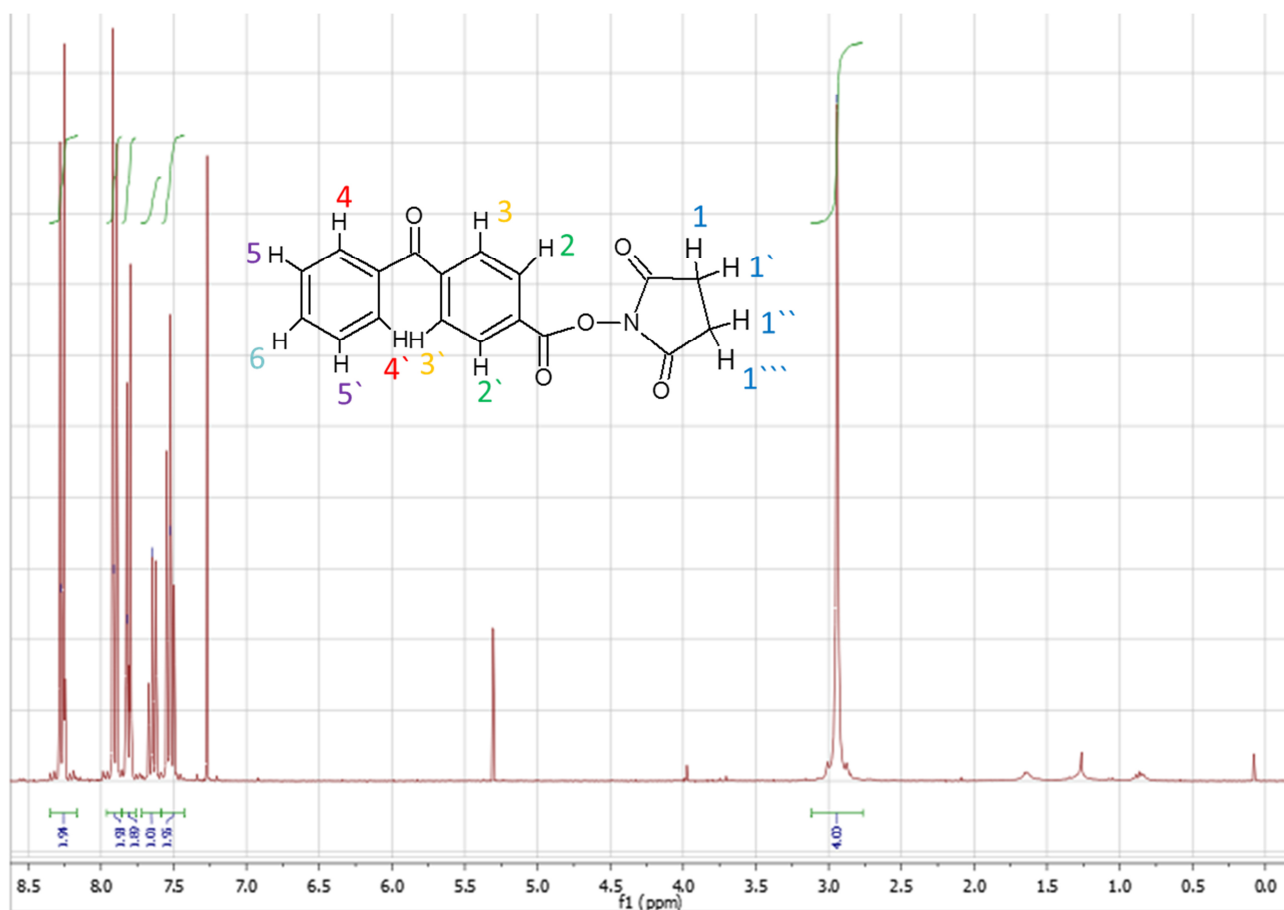


Abbildung 44:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Reinproduktes Hydroxysuccinimidylester des 4-Carboxybenzophenon (NHS-BP) mit chemischer Strukturformel und Zuordnung der Protonen.

In Tabelle 3 sind die Werte zu den Protonenzuordnungen mit den Intensitäten der Integrale gelistet. Somit erfolgte die Identifikation der Reinsubstanz des gewünschten

Produkts. Reste der Lösungsmittel DCM und  $\text{CHCl}_3$  resultieren in Signalen bei chemischer Verschiebung von  $\delta = 5,3$  (DCM) und  $\delta = 7,27$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

Tabelle 3: Protonensignale von NHS-BP

Protonen	chem. Verschiebung	rel. Intensität
1, 1', 1'', 1'''	2,94	4
2, 2'	8,27	1,94
3, 3'	7,82	1,89
4, 4'	7,91	1,93
5, 5'	7,53	1,95
6	7,65	1,01
Lösungsmittel (DCM)	5,30	
Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ )	7,27	

## 6.2 Polymeranaloge Umsetzung von P(VFA-co-VAm) mit NHS-BP

Die Funktionalisierung des handelsüblichen PVAm mit NHS-BP ist in Abbildung 45 dargestellt.

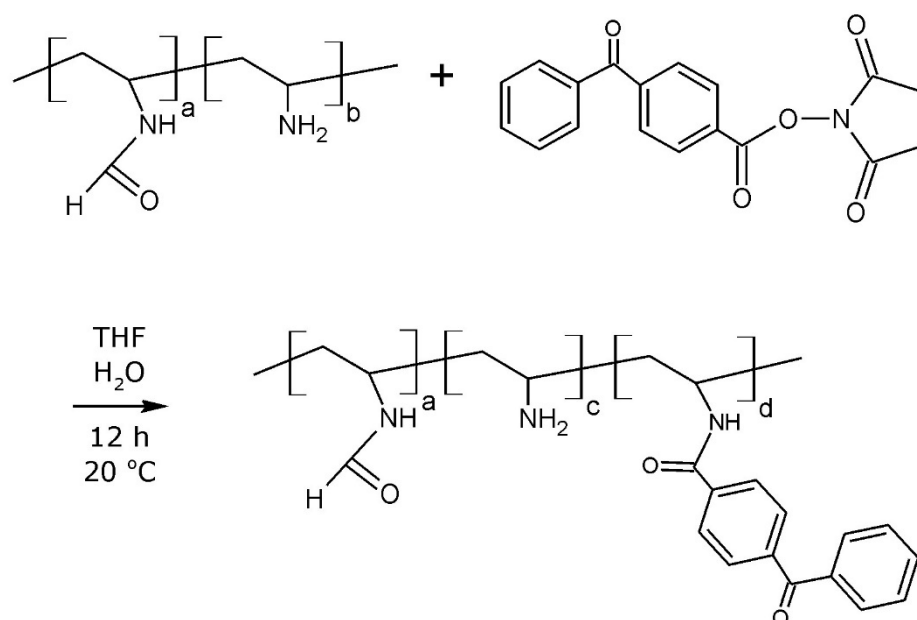


Abbildung 45: Chemische Strukturformeln zum Reaktionsschema der Herstellung des photoreaktiven P(VFA-co-VAm(BP)) mittels polymeranaloger Umsetzung von handelsüblichem P(VFA-co-VAm) mit dem Aktivester (Hydroxysuccinimidylester) von 4-Carboxybenzophenon durch Amidierung freier Amingruppen aus dem Copolymer.



Zur Funktionalisierung eines handelsüblichen P(VFA-co-VAm) (ab hier abgekürzt als PVAm oder Xelorex RS 1200 der Fa. BASF) wird das Handelsprodukt als wässrige Lösung zusätzlich mit Wasser auf ein Drittel der Konzentration verdünnt. Die Lösung wird anschließend in Rundkolben überführt, diese in flüssigem Stickstoff unter Drehen am Rotationsverdampfer eingefroren und anschließend an den Gefriertrockener überführt. Das Polymer kann nach 5 Tagen Trocknungszeit in einer gut verschließbaren Glasflasche aufbewahrt werden. Das gefriergetrocknete Polymer wird als wässrige Lösung vorgelegt und zu dieser anschließend die Lösung von NHS-BP in THF gegeben. Es stellte sich eine leichte Trübung des Reaktionsgemisches ein. Die Reaktion erfolgte unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur unter konstantem Rühren. Nach Ende der Reaktionszeit, sobald die Trübung komplett verschwunden war, wurde das Polymer in Isopropanol ausgefällt. Nach erneutem Lösen in deionisiertem Wasser, wurde das Polymer gefriergetrocknet.

### 6.3 Charakterisierung von P(VFA-co-VAm(BP))

Da es sich um eine polymeranaloge Umsetzung des handelsüblichen Xelorex RS 1200 der Firma BASF handelt, wird auf eine Charakterisierung des Molekulargewichts verzichtet. Die Funktionalisierung des Polymers wird über  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie charakterisiert. Dies wird in Abbildung 46, Abbildung 47 und Tabelle 4 dargestellt.

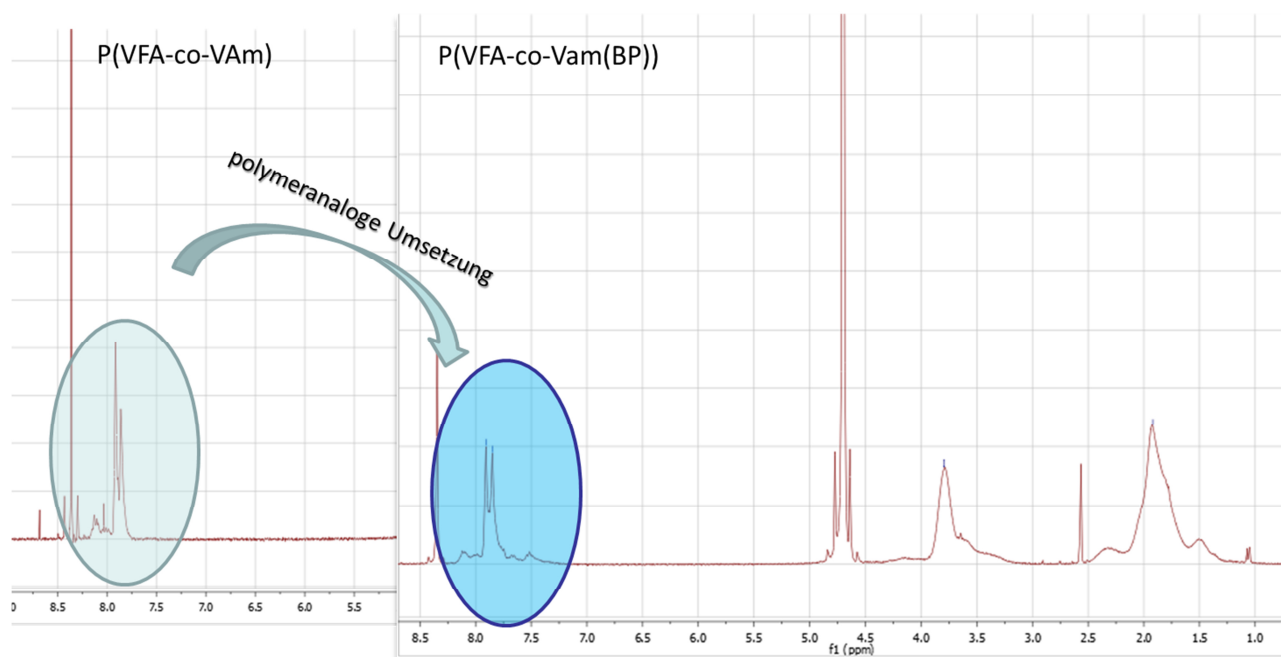


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von P(VFA-co-VAm) über die Charakterisierung mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie vor und nach Funktionalisierung.

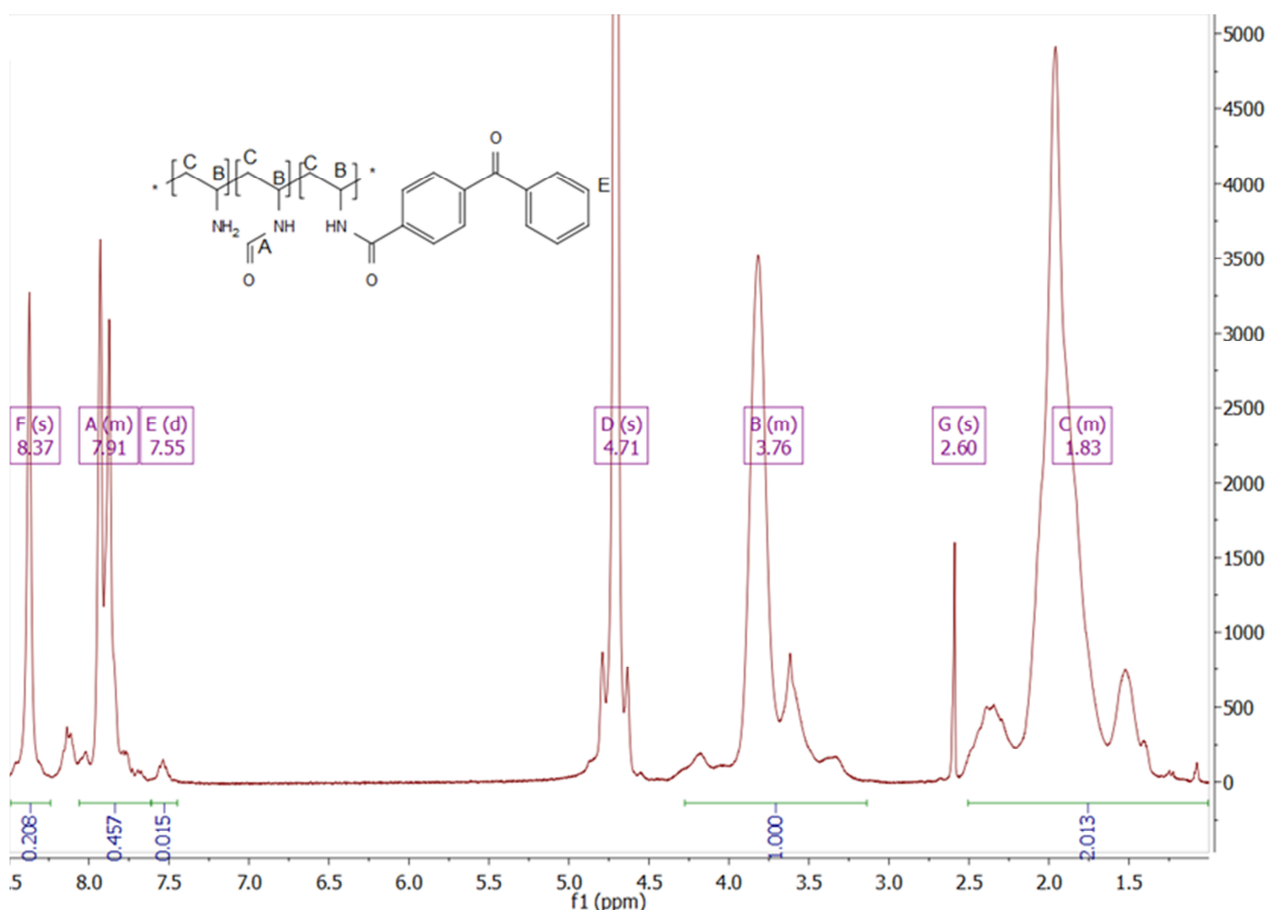


Abbildung 47:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Xelorex RS 1200-BP in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Tabelle 4: Protonensignale und deren Zuordnung von Xelorex RS 1200-BP in  $\text{D}_2\text{O}$

Signal	chem. Verschiebung	rel. Intensität	Protonenzahl
A	7,91	0,457	1
B	3,76	1	1
C	1,83	2,013	2
E	7,55	0,015	2
F	8,37	0,208	1

Die im Tieffeld bei der chemischen Verschiebung von  $\delta = 7,55$  ppm nach Funktionalisierung auftretenden Signale bedingt durch Benzophenon weisen den Unterschied zum Spektrum der Ursprungssubstanz (Xelorex RS 1200) auf. Das Signal A ist dem Amid-Proton zuzuordnen. Im Vergleich zum Spektrum von unmodifiziertem Xelorex RS 1200 fällt auf, dass das Integral vergrößert erscheint. Die Ursache liegt an der Überlagerung des Amid-Protonen-Signals mit Teilen der eingebrachten Benzophenonmodifikation. Signal B stammt von dem Backbone-Proton, welches in

---

direkter Nähe zum Stickstoff gebunden ist. Durch die breite der Signale ist es nicht möglich, die drei einzelnen Signale zu separieren. Signal C ist den übrigen Backbone-Protonen zuzuordnen. Signal D stammt vom eingesetzten Lösungsmittel D<sub>2</sub>O. Signal E stammt von einem der Benzophenon-Protonen, das soweit abgeschirmt ist, dass es nicht mit Signal A überlagert und als Referenz für die Einbaurate an Benzophenon dient. Signal F stammt vom an das Polymer-assoziierte Formiat. Signal G weist ein Singulett auf und ist auf Aceton-Reste zurückzuführen, die als Resultat einer ungenügenden Trocknung des NMR-Röhrchens resultieren.

Die Bestimmung der Einbaurate an Benzophenon ( $n_{BP}$ ) erfolgt über folgende Gleichung unter Verwendung des Integrals von Signal E ( $I_E$ ) aus vorangegangener Abbildung.

$$n_{BP} [\%] = \frac{1}{2} \times I_E \times 100 \% = \frac{1}{2} \times 0,015 \times 100 \% = 0,75 \%$$

Über die polymeranaloge Umsetzung von handelsüblichem P(VFA-co-VAm) mit dem Benzophenon-Aktivester mittels einer heterogenen in Lösung bei Raumtemperatur durchgeführten Amidierung sind mit Benzophenon modifizierte kationische Polymere mit Einbauraten reproduzierbar von 0,7 bis 0,8 % zu erzielen.

## 6.4 Oberflächenapplikation von P(VFA-co-VAm(BP))

### 6.4.1 Referenzaufnahme mit unmodifiziertem P(VFA-co-VAm)

Kommerziell verfügbare Polyvinylamine in unterschiedlichen Hydrolysegraden werden in der Papierherstellung als Trockenverfestiger und als moderate Nassfestmittel eingesetzt. Zur Identifikation, inwieweit die Photovernetzung zur Nassverfestigung des Fasergefüges beiträgt, wurden zunächst Referenzversuche mit Xelorex RS 1200 der Fa. BASF mit einem Hydrolysegrad von etwa 60 % über Oberflächenapplikation durchgeführt. In Abbildung 48 wird der Einfluss des Anteils Xelorex RS 1200 bezogen auf trockenen Faserstoff nach Leimpresenapplikation auf die dry tensile strength (linke y-Achse) und den dry tensile index (rechte y-Achse) dargestellt. Eine Hälfte der Modellpapiere wurde nicht belichtet und die Andere wurde mit  $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$  belichtet.

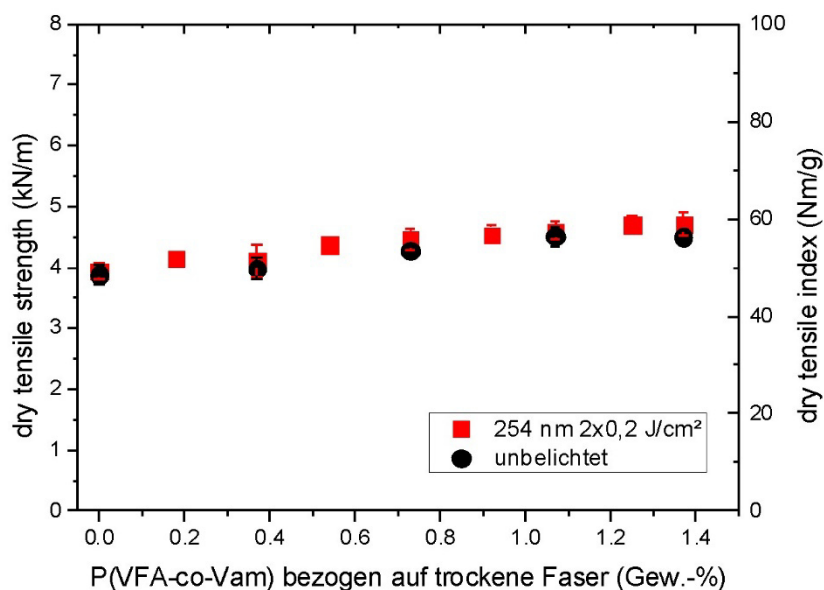


Abbildung 48: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Anteils an P(VFA-co-VAm) (Xelorex RS 1200) in Gew.-% über Oberflächenapplikation von wässrigen Lösungen des Copolymers unterschiedlicher Konzentrationen.

Es wird deutlich, dass mit steigendem Anteil bis zu 1,4 Gew.-% an Xelorex RS 1200 bezogen auf trockene Faser, die Trockenfestigkeitseigenschaften des Papiers um etwa 0,7 kN/m steigen. Eine grundsätzliche Steigerung der Trockenfestigkeit deckt sich mit den Erfahrungswerten des Herstellers. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Papiere nach Herstellung zusätzlich belichtet wurden oder nicht. Neben der Auswirkung auf die Trockenfestigkeit, ist es sehr wichtig eine Standortaufnahme zu generieren, inwieweit

sich die Nassfestigkeitseigenschaften des Papiers verändern. Hierzu wurden, die in selber Versuchsreihe hergestellten Papiere, hinsichtlich der Nassfestigkeit charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt.

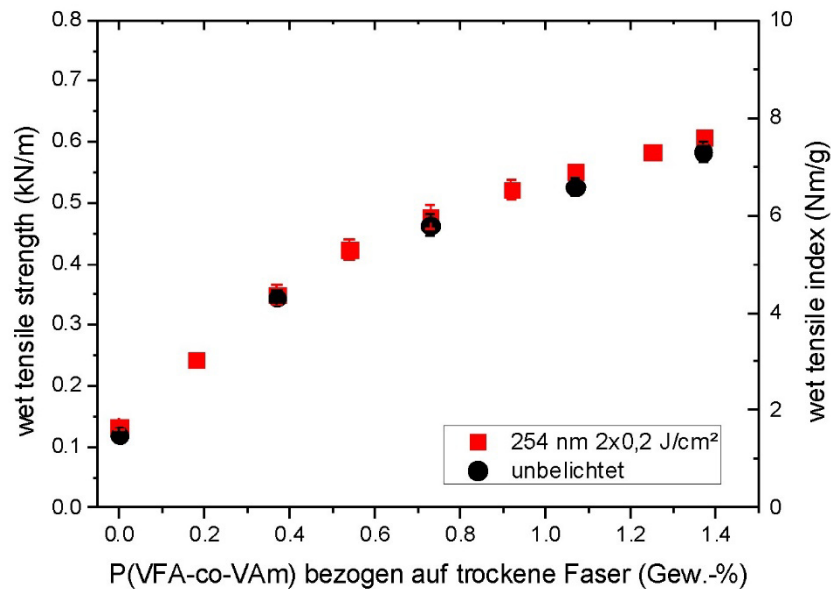


Abbildung 49: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Anteils an P(VFA-co-VAm) (Xelorex RS 1200) in Gew.-% über Oberflächenapplikation von wässrigen Lösungen des Copolymers unterschiedlicher Konzentrationen.

Von einer Nassfestigkeit von etwa 0,12 kN/m der Papiere, die kein Polymer beinhalten, steigt die Nassfestigkeit auf 0,52 kN/m bei Anwesenheit von 1 Gew.-% Polymer im Fasergefüge. Dieser Wert entspricht bereits einer relativen Nassfestigkeit von 11 %. Die Nassfestigkeit lässt sich somit durch Applikation des Xelorex RS 1200 signifikant steigern. Eine zusätzliche Belichtung bei 254 nm mit 2x0,2 J/cm² (schwarze Kreise) ergibt keine weitere signifikante Steigerung der Trocken- und Nassfestigkeit.

#### 6.4.2 Einfluss der Belichtungsintensität

Als nächstes sollte geprüft werden, wie sich die Festigkeitseigenschaften, der mit photoreaktivem Polyvinylamin (PVAm-BP(0,8)) behandelten Papiere, bei Variation der Belichtungsintensität verändern. Hierzu wurden Modellpapiere mit einer 2 %igen wässrigen Lösung des P(VAm-BP(0,8)) über die Leimpresse behandelt. Der resultierende Masseanteil lag demnach bei 1,2 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockene Fasern.

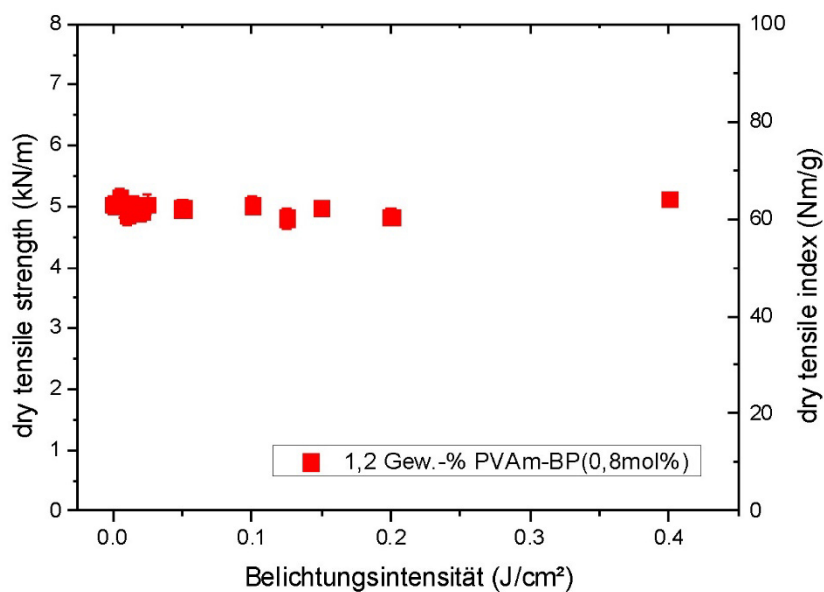


Abbildung 50: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Belichtungsintensität bei Belichtung bei 254 nm nach Leimpresenbehandlung der Modellpapiere mit 2%iger wässriger Lösung des P(VAm-BP(0,8)).

Abbildung 50 stellt grafisch dar, inwiefern sich die Trockenfestigkeitseigenschaften (y-Achsen) bezogen auf die Variation der Belichtungsintensität von 0 J/cm² bis 0,4 J/cm² bei 254 nm ändern. Wie bereits bei den Untersuchungen zum photoreaktiven Modellpolymer P(DMAA-co-MABP(1%)) deutlich wurde, ist keine zusätzliche Steigerung der Trockenfestigkeit bei Einsatz von P(VAm-BP(0,8)) und anschließender Belichtung zu verzeichnen. Unabhängig von der Belichtungsintensität werden die Trockenfestigkeitseigenschaften nicht signifikant beeinflusst. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Fasernetzwerk und die wirkenden Wasserstoffbrücken in Zusammenspiel einer sogenannten Verfilzung (Verhakung) der Faserfibrillen weder positiv noch negativ durch eine UV-Belichtung der Intensität bis 4 Halbwertsenergiedosen bei 254 nm beeinflusst wird. Diese Tatsache kann jedoch durchaus positiv bewertet werden, da die Trockenfestigkeit eines Papiers ein wichtiger physikalischer Parameter ist, der unter anderem die mögliche Prozessgeschwindigkeit determiniert.

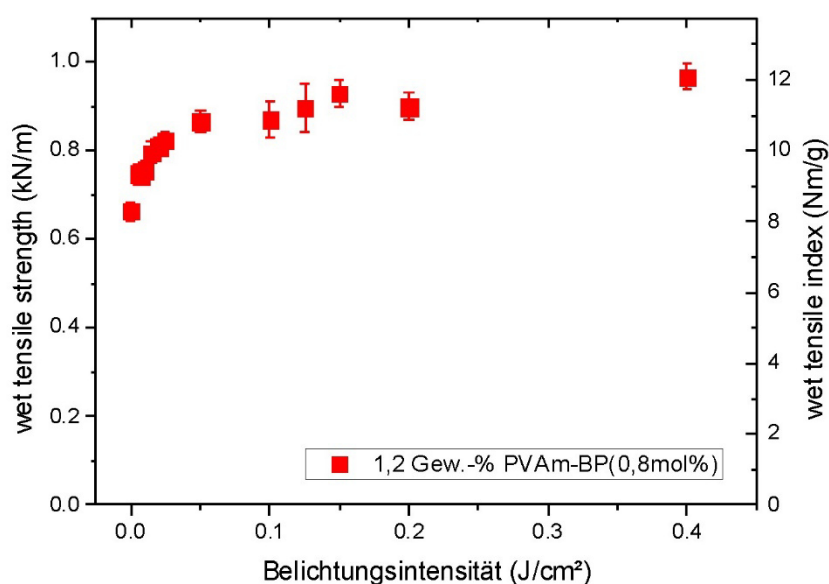


Abbildung 51: Wet tensile strength (linke y-Achse) und Wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Belichtungsintensität bei Belichtung bei 254 nm nach Leimpresenbehandlung der Modellpapiere mit 2%iger wässriger Lösung des P(VAm-BP(0,8)).

Betrachtet man die Nassfestigkeitseigenschaften als Funktion der Belichtungsintensität bei 254 nm in Abbildung 51, so kann ein signifikanter positiver Einfluss durch UV-Belichtung verzeichnet werden. In unbelichtetem Zustand weisen die behandelten Papiere eine Nassfestigkeit von etwa 0,65 kN/m auf, was einer relativen Nassfestigkeit von ca. 13 % entspricht. Bei nachträglicher Belichtung von 0,005 J/cm<sup>2</sup> bis 0,4 J/cm<sup>2</sup> steigert sich die erzielbare Nassfestigkeit um 0,25 kN/m und einer resultierenden relativen Nassfestigkeit von über 18 %. Da die Steigerung der Nassfestigkeit ab einer Belichtungsintensität von etwa 0,1 J/cm<sup>2</sup> deutlich abflacht, ist davon auszugehen, dass ab diesem Punkt die potentiellen zusätzlichen kovalenten Vernetzungspunkte dem Fasergefüge nur mehr geringfügig höhere Nassfestigkeit verleiht. Im Rahmen dieser ersten Untersuchungen zum eigens photoreaktiv modifizierten P(VFA-co-VAm) kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung sehr positiv sind und dies zugleich einen weiteren Beweis der funktionierenden polymeranalogen Umsetzung des kommerziellen erhältlichen Polyvinylamins darstellt.

### 6.4.3 Einfluss des Masseanteils an P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockene Faser

Um den Einfluss der Menge an Polymer bezogen auf trockene Faser auf die Festigkeitseigenschaften zu überprüfen, wurde eine Konzentrationsreihe von wässrigen Lösungen des P(VAm-BP(0,8)) hergestellt und die Modellpapiere über die Leimpresse mit den Lösungen behandelt. Papiere ohne Polymeranteil wurden, der besseren Vergleichbarkeit wegen, nur mit Wasser in der Leimpresse behandelt. Die Ergebnisse zu den resultierenden Trockenfestigkeiten sind in Abbildung 52 dargestellt.

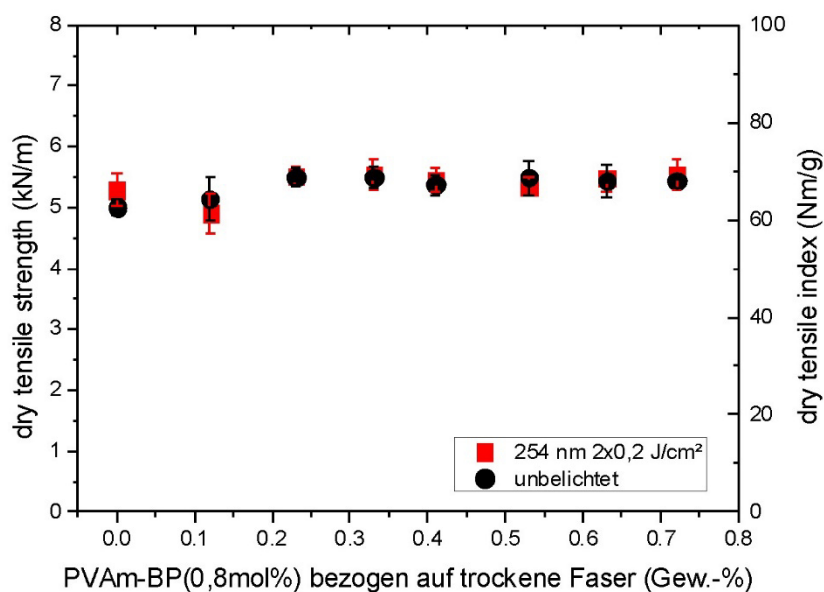


Abbildung 52: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Masseanteils an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) im Fasergefüge in Gew.-% realisiert durch Beschichtung in der Leimpresse mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen des Polymers.

Die Trockenfestigkeitseigenschaften werden in dem Bereich der Polymerkonzentration bezogen auf trockenen Faserstoff im Papier von 0 Gew.-% bis ca. 0,75 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)) nicht signifikant verändert. Ebenso hat die zusätzliche Belichtung bei 254 nm keinen Einfluss auf die resultierenden Trockenfestigkeiten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen zum unmodifizierten PVAm (Xelorex RS1200, BASF), welche in Kapitel 6.4.1 dargelegt sind.



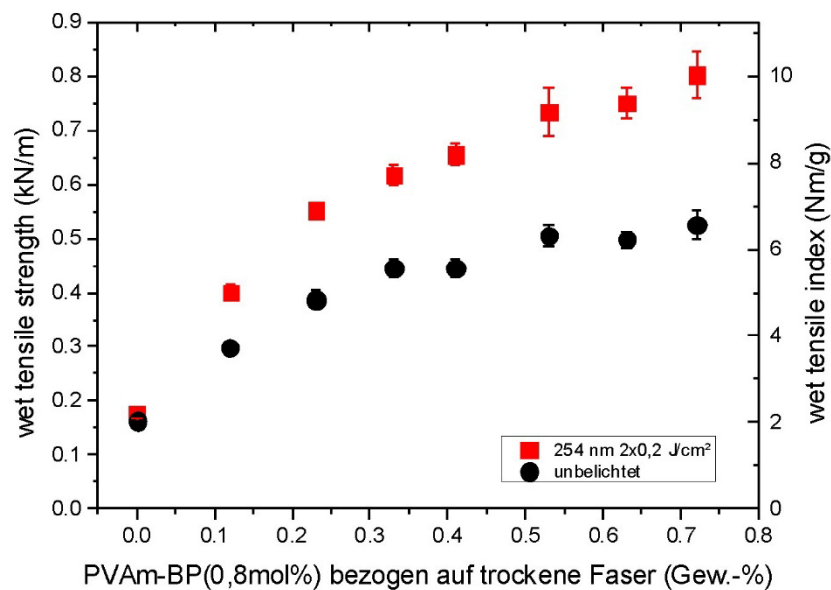


Abbildung 53: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Masseanteils an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) im Fasergefüge in Gew.-% realisiert durch Beschichtung in der Leimpresse mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen des Polymers.

Der Einfluss der Polymerkonzentration im Modellpapier nach Leimpresenbehandlung auf die Nassfestigkeitseigenschaften ist in Abbildung 53 gezeigt. Die resultierenden Werte der Nassfestigkeit in unbelichtetem Zustand steigen mit zunehmendem Anteil an photoreaktivem PVAm im Blattgefüge und sind ebenso direkt vergleichbar mit den Werten aus Abbildung 49, welche den Einfluss des unmodifizierten kommerziell erhältlichen PVAm auf die Nassfestigkeitseigenschaften darlegt. Die in geringem Anteil vollzogene Modifikation der Amingruppen hat dementsprechend keinen signifikanten Nachteil für die Festigkeitsentwicklung im Papier verglichen mit dem unmodifizierten PVAm. Bereits bei nur 0,12 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)) im Papier resultiert die nachträgliche Belichtung in einer signifikanten Steigerung der Nassfestigkeit von 0,28 kN/m auf 0,4 kN/m. Dies entspricht einer Steigerung der relativen Nassfestigkeit von 5,5 auf 8 %. Der positive Effekt der UV-Vernetzung auf die Nassfestigkeit steigt mit zunehmendem Anteil an P(VAm-BP(0,8)) im Papier. Bei Anwesenheit von 0,72 Gew.-% Polymer im Blatt hat die Belichtung bereits einen positiven Effekt von 0,3 kN/m auf die Nassfestigkeit. Eine relative Nassfestigkeit von 14 % im Vergleich zu 8,5 % kann durch die Bildung zusätzlicher kovalenter Bindungen im Fasergefüge mittels einer inter- und intramolekularen Vernetzung des photoreaktiven PVAm's erzielt werden.

## 6.5 Masseapplikation von P(VFA-co-VAm(BP))

Als nächstes wurde der Einsatz des photoreaktiven PVAm in der Masse untersucht. Zu diesem Zweck wurde das funktionalisierte P(VAm-BP(0,8)) in ersten Versuchen in der Masse dosiert und die resultierenden Festigkeitseigenschaften untersucht. Abbildung 54 und Abbildung 55 verdeutlichen den Einfluss der Dosiermenge an photoreaktivem P(VAm-BP(0,8)) auf die Trocken- und Nassfestigkeit der erhaltenen Laborhandmuster.

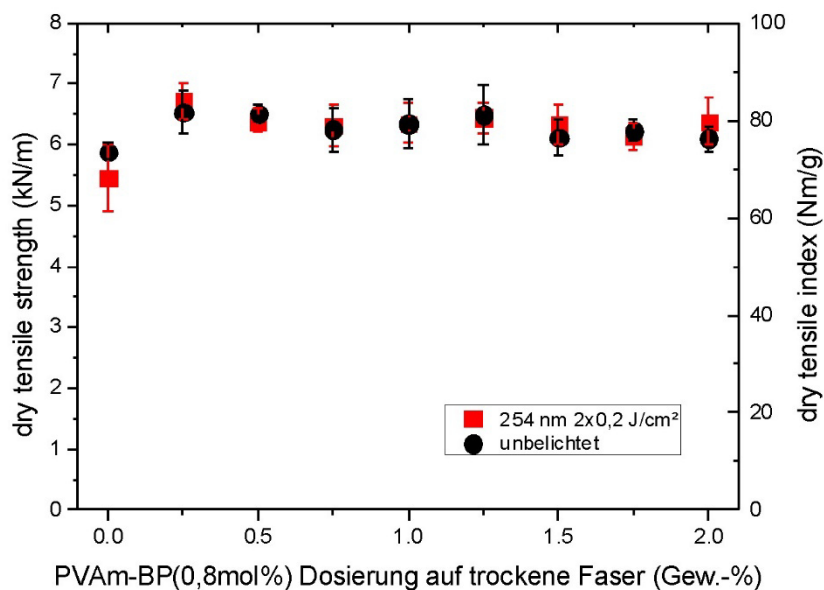


Abbildung 54: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern.

Bei der Masseapplikation des P(VAm-BP(0,8)) (Abbildung 54), ist im Bereich der Dosiermenge von 0 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% eine Steigerung der Trockenfestigkeit von 5,5 kN/m auf 6,5 kN/m zu beobachten. Bei weiterer Steigerung der Menge an Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff bleibt die Festigkeit auf konstantem Niveau und verändert sich nicht weiter signifikant. Die UV Belichtung hat keinen Einfluss auf die Entwicklung der Trockenfestigkeit.

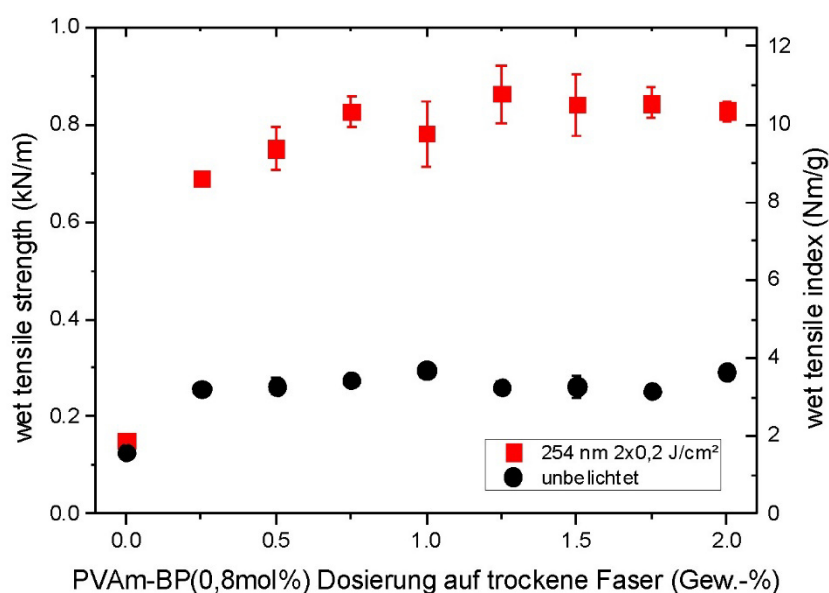


Abbildung 55: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern.

Betrachtet man die resultierende Nassfestigkeit, die in Abbildung 55 dargestellt ist, wird deutlich, dass die Bestrahlung der Papiermuster nach Trocknung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm einen deutlich signifikanteren Einfluss verglichen mit der Oberflächenapplikation hat. Bereits bei einer Dosiermenge von 0,25 Gew.-% an P(VAm-BP(0,8)) ist eine Steigerung der Nassfestigkeit von 0,25 kN/m auf 0,7 kN/m durch UV Vernetzung zu erzielen. Die relative Nassfestigkeit wird von 4 % auf etwa 13 % gesteigert. Ab einer Dosiermenge von 0,5 Gew.-% ist keine weitere signifikante Steigerung der Nassfestigkeit sowohl unbelichtet als auch nach UV-Belichtung zu verzeichnen. Hierbei kann es sich darum handeln, dass das Zeta-Potential des Faserstoffes nach Dosierung von 0,5 Gew.-% des photoreaktiven Polymers bereits im positiven Bereich liegt und keine weitere Menge an Polymer auf der Faseroberfläche adsorbieren kann. Auf Grund dieser Vermutung sollen durch die Aufnahme des Zeta-Potentials, sowie der Titration des Filtrats, die Ladungsverhältnisse auf der Cellulosefaseroberfläche, als auch im Filtrat, überprüft werden. In Abbildung 56 ist das Zeta-Potential an den Cellulosefasern, sowie der kationische/anionische Bedarf im Filtrat für diese Dosierreihe dargestellt.

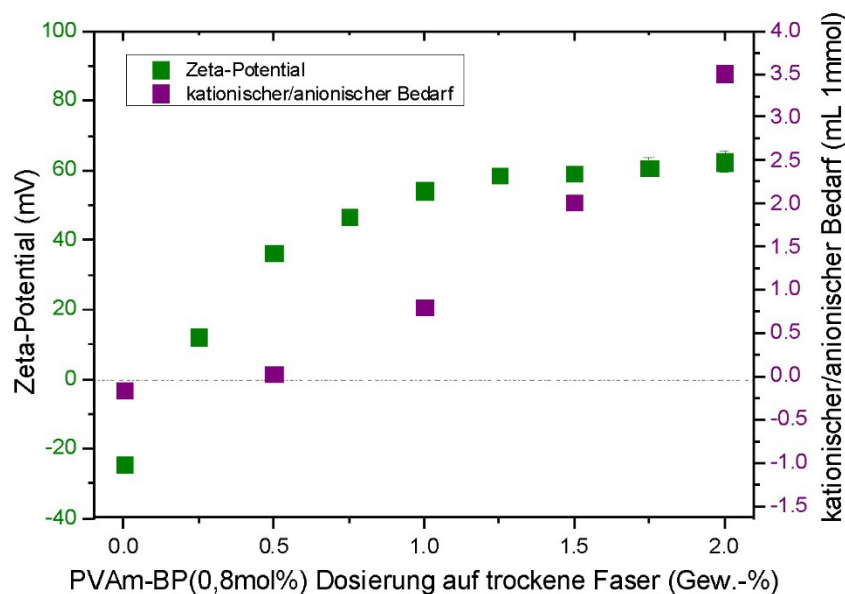


Abbildung 56: Zeta-Potential (linke y-Achse) und kationischer/anionischer Bedarf (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern.

Der Faserstoff alleine hat ein negatives Zeta-Potential von ca. -25 mV. Schon bei einer Dosierung von 0,25 Gew.-% an P(VAm-BP(0,8)) wird das Zeta-Potential positiv. Die Faseroberfläche ist bei diesem Zustand bereits umgeladen und eine weitere Adsorption des kationischen Polymers wird erschwert. Hinzu kommt, dass im Papierherstellungsprozess möglichst ein um den Nullpunkt herrschendes Zeta-Potential bevorzugt ist, auf Grund von optimalen Flockungsverhältnissen, was sich positiv auf die Formation auswirkt und einer möglichst geringen Ablagerungsneigung von Additiven im Prozess. Das Zeta-Potential steigt bis zu einer Dosiermenge von 1,25 Gew.-% photoreaktiven Polymers weiter an. In diesem Zustand sind die Faseroberflächen komplett überladen mit einem Wert von +60 mV. Betrachtet man die Ladung des Filtrats wird deutlich, dass bereits bei einer Dosiermenge von 0,5 Gew.-% an Polymer das Filtrat positiv geladen ist, sich also gelöste nicht an die Faseroberfläche adsorbierte Polymere im Filtrat befinden, die durch anionische Titration quantifiziert werden können. Ab diesem Dosierpunkt befindet man sich nicht nur in einem deutlich überladenen Zustand der Cellulosefaseroberfläche, sondern das eingesetzte Polymer würde über das Siebwasser verloren gehen und sich je nach Kreislaufwassereinengung im System aufkonzentrieren. Beide Sachverhalte sind prozesstechnisch nicht erwünscht.

## 6.6 Kombination von Oberflächen- und Masseapplikation von P(VFA-co-VAm(BP))

Vergleicht man die erzielten Nassfestigkeiten bei Dosierung von 0,25 Gew.-% des photoreaktiven P(VAm-BP(0,8)) über Oberfläche mit Masseapplikation so ergibt sich das in Abbildung 57 gezeigte Bild. Bei Oberflächenapplikation werden unbelichtet 0,37 kN/m und belichtet (254 nm  $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ) 0,55 kN/m erreicht. Wird das Polymer in der Masse vor Blattbildung dosiert, erhält man unbelichtet 0,28 kN/m und schließlich nach Belichtung einen Wert von 0,7 kN/m.

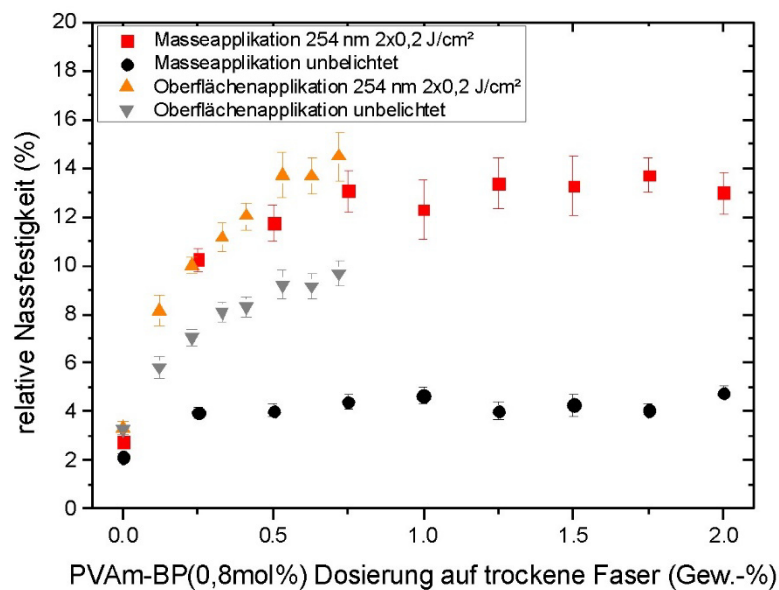


Abbildung 57: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Dosiermenge des photoreaktiven Polymers P(VAm-BP(0,8)) bei Masseapplikation (schwarze Kreise unbelichtet, rote Quadrate belichtet bei 254 nm  $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ) und Oberflächenapplikation über wässrige Lösungen des gleichen Polymers in unterschiedlichen Konzentrationen an der Leimpresse (graue Dreiecke unbelichtet, orange Dreiecke belichtet bei 254 nm  $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ).

Die Effektivität des eingesetzten Polymers ist bei Masseinsatz demnach deutlich höher. Grund hierfür kann die vor Blattbildung erfolgte Adsorption der Polymere an die Faseroberfläche sein, sowie eine bei der Blattbildung effektivere Anordnung bzw. Lokalisation des Polymers an den Faserkreuzungspunkten. Die festigkeitsbedingten Schwachstellen im Fasergefüge können so durch den Einsatz des Polymers und anschließender UV-induzierten Vernetzung effektiver gestärkt werden. Die erzielbaren Werte zur relativen Nassfestigkeit liegen nach Belichtung bei Masse- und Oberflächenapplikation bei ca. 13 %. Anhand dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass neben den Faktoren Polymerkonzentration im Fasergefüge und der

Belichtungsintensität die örtliche Lage im Fasernetzwerk eine sehr wichtige Rolle in der Effizienz der Nassverfestigung über photoreaktive Polymeradditive spielt.

Eine weitere Möglichkeit, die resultierende Nassfestigkeit mit dem eingesetzten P(VAm-BP(0,8)) zu erzielen, ist eine kombinierte Applikation. Zunächst wird eine geringe Menge an Polymer über die Masse dosiert und anschließend über eine Oberflächenapplikation ergänzt. In Abbildung 58 ist zum einen die Oberflächenapplikation des P(VAm-BP(0,8)) in einer Konzentrationsreihe des Polymers bezogen auf trockenen Faserstoff unbelichtet und nach Belichtung dargestellt. Zum anderen ist die gleiche Konzentrationsreihe über Leimpresenapplikation des P(VAm-BP(0,8)) dargestellt.

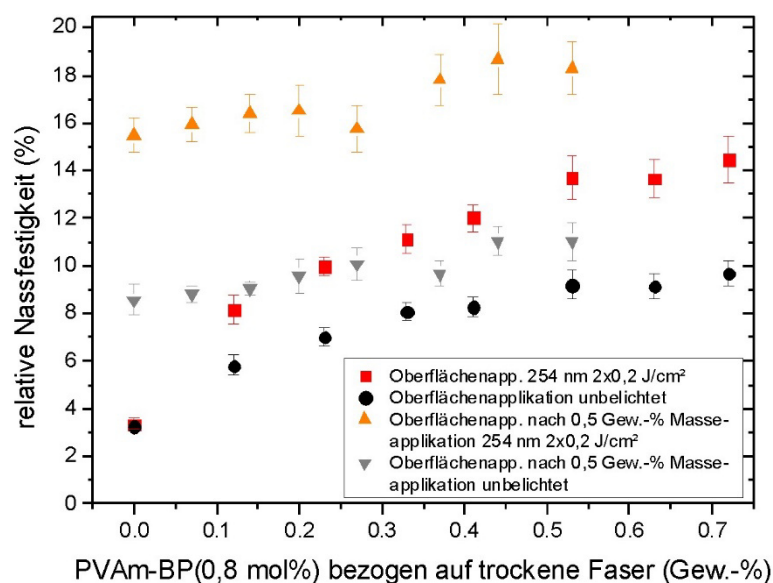


Abbildung 58: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Dosiermenge des photoreaktiven Polymers P(VAm-BP(0,8)) bei Oberflächenapplikation über wässrige Lösungen des photoreaktiven Polymers PVAm-BP(0,8) in unterschiedlichen Konzentrationen an der Leimpresse auf unbehandelte Modellpapiere (schwarze Kreise unbelichtet, rote Quadrate belichtet bei 254 nm 2x0,2 J/cm²) und Modellpapiere, die mit 0,5 Gew.-% des gleichen Polymers in der Masse hergestellt wurden (grau Dreiecke unbelichtet, orange Dreiecke belichtet bei 254 nm 2x0,2 J/cm²).

Letztere wird angewendet auf Laborhandmuster, die bereits mit 0,5 Gew.-% des photoreaktiven Polymers in der Masse hergestellt wurden. Die Daten zur alleinigen Oberflächenapplikation wurden bereits in Kapitel 6.4 diskutiert. Die Daten zur Kombination der Masse- mit anschließender Oberflächenapplikation sind in unbelichtetem Zustand anhand der grauen Dreiecke dargestellt und die orangen Dreiecke repräsentieren den Zustand nach Belichtung bei 254 nm mit 2x0,2 J/cm². Betrachtet man den Nullwert der grauen Datenreihe ist dieser bei einer Annahme von einer Polymerretention von 100 % direkt vergleichbar mit dem Datenpunkt der

schwarzen Kreise bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% an Polymer. Die Werte zur relativen Nassfestigkeit liegen dort im vergleichbaren Bereich von 8 – 9 %. Nachdem eine Annahme von einer Polymerretention von 100 % nach den Erkenntnissen aus vorigem Kapitel nicht realistisch ist, weist dies erneut darauf hin, dass die Masseapplikation auf Grund des bereits postulierten Mechanismus effektiver hinsichtlich der resultierenden Festigkeitseigenschaft wirkt. In Abbildung 59 ist eine schematische Abbildung zu den Erklärungen der Nassfestigkeitsentwicklung über Oberflächenapplikation (a), Masseapplikation (b) sowie die Kombination aus Beiden (c) gezeigt.

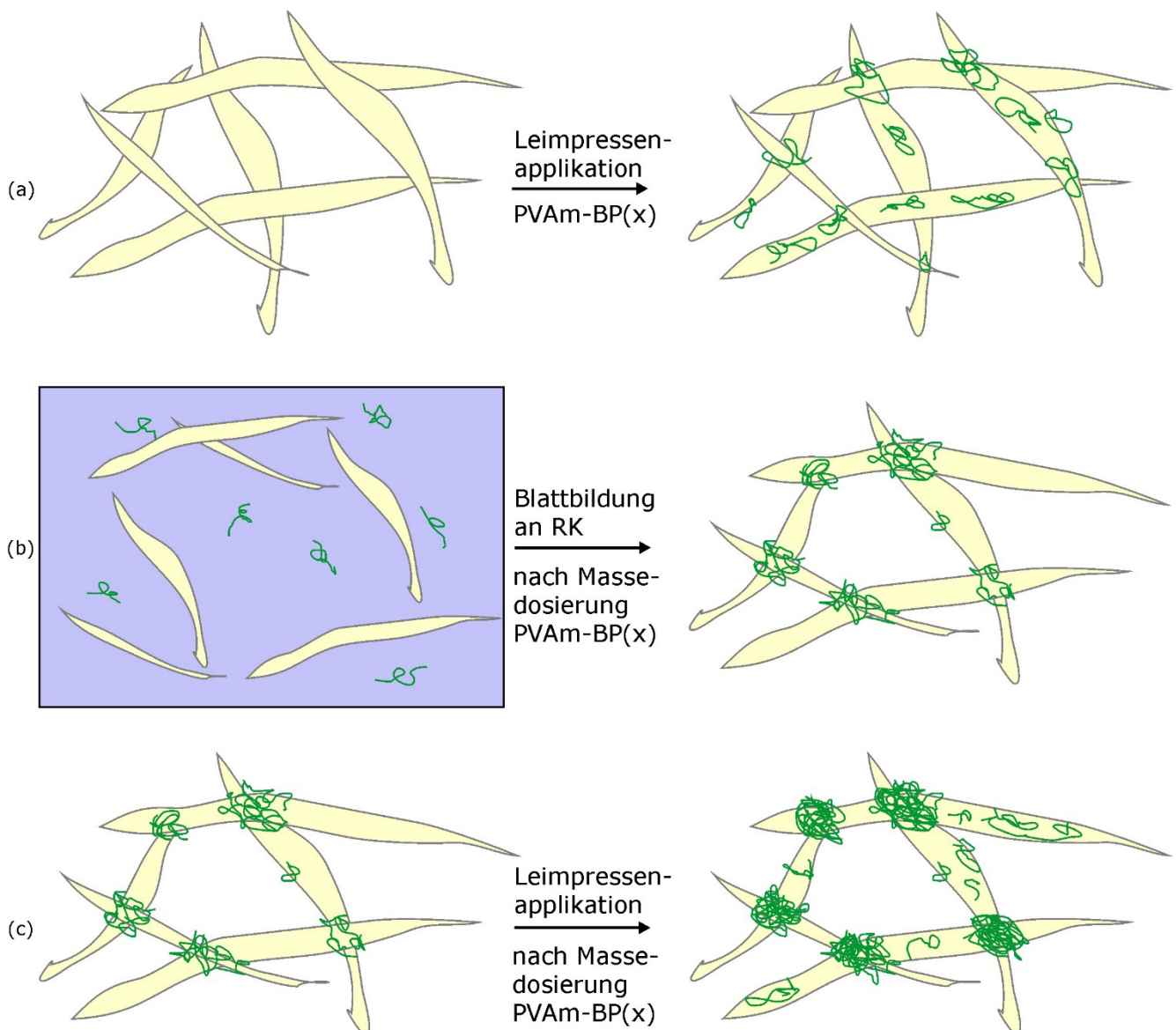


Abbildung 59: Schematische Abbildung zu den Hypothesen der Nassfestigkeitsentwicklung über Oberflächenapplikation (a), Masseapplikation (b) sowie die Kombination aus Beiden (c); das photoreaktive Polymer ist grün, Faserstoff blasselgelb und Wasser blau dargestellt.



---

Das photoreaktive Polymer PVAm-BP(0,8) ist als grüne Linie dargestellt. Der blaue Hintergrund in Abbildung 59 (b) links repräsentiert Wasser, in welchem der Faserstoff suspendiert und das photoreaktive Polymer gelöst vorliegt.

Die weitere Steigerung der Nassfestigkeit bei kombinierter Anwendung ist geringer als bei alleiniger Oberflächenapplikation. Dies deutet darauf hin, dass die Polymere bei Masseapplikation bereits die wichtigsten Schwachstellen im Fasergefüge „schützen“ (protection mechanism) und „unterstützen“ (reinforcement mechanism). Bei Oberflächenapplikation werden zwar 100 % des Polymers ins Fasergefüge eingebracht jedoch an Stellen, die weniger effektiv zur Steigerung der Nassfestigkeit beitragen. Betrachtet man die erhaltenen Daten bei kombinierter Applikation nach UV-Vernetzung so wird deutlich, dass die Effektivität der Steigerung der Nassfestigkeit deutlich verbessert werden kann. Hierbei sind Werte der relativen Nassfestigkeit von über 18 % erreichbar.

Vergleicht man erneut den Nullpunkt der orangen Dreiecke mit dem Wert der roten Quadrate bei 0,5 Gew.-% an photoreaktivem PVAm, sollten diese Werte theoretisch auf vergleichbarem Niveau liegen. Die erhaltene Nassfestigkeit nach Belichtung bei kombinierter Applikation liegt jedoch um 1,5 %-Punkte über dem Wert der alleinigen Oberflächenapplikation. Wie bereits bei diversen vorangegangenen Ergebnissen erwähnt, wurde der Nullpunkt an der Leimpresse über eine bloße Applikation von Wasser zur besseren Vergleichbarkeit gefahren. Diese Behandlung über die Leimpresse mit Wasser und anschließender Trocknung führt, nach den vorliegenden Ergebnissen zu urteilen, zum Anlösen und einer Mobilisierung der im Blattgefüge vorhandenen Polymere und durch die Trocknung zu einer effizienteren Neuorientierung und Adsorption an den Faserkreuzungspunkten. Diese erfolgte Neuorientierung führt zur effizienteren Ausbildung der Nassfestigkeit nach Belichtung.



## 6.7 Einfluss verschiedener Parameter bei Masseapplikation von P(VFA-co-VAm(BP)) auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers

Da bei jeder industriellen Papierherstellung weitere Additive, Füllstoffe und unterschiedliche Faserstoffe zum Einsatz kommen, soll deren Einfluss auf die Nassverfestigung der Papiere durch Vernetzung mit photoreaktiven Polymeren untersucht werden.

### 6.7.1 Einfluss von anderen Papieradditiven

In nahezu jeder industriellen Papierherstellung wird eine gewisse Menge an Retentionsmittel, die meist hochmolekulare kationische Polymere sind, dosiert. Ein wichtiger Vertreter der Klasse der Retentionsmittel stellt das Polyethylenimin dar. Wichtig ist es, den Einfluss einer zusätzlichen Dosierung von Retentionsmittel auf die resultierenden Festigkeitseigenschaften zu untersuchen. Hierzu wurde bei der vorliegenden Konzentrationsreihe nach Dosierung des P(VAm-BP(0,8)) 0,1 Gew.-% des PEI dosiert. Wie in Abbildung 60 zu sehen ist, sind die Werte der Nassfestigkeit (wet tensile strength und wet tensile index) in unbelichtetem Zustand etwas höher, nach UV-Belichtung jedoch vergleichbar mit den Werten der Versuchsreihen bei denen kein Retentionsmittel dosiert wurde (Abbildung 55).

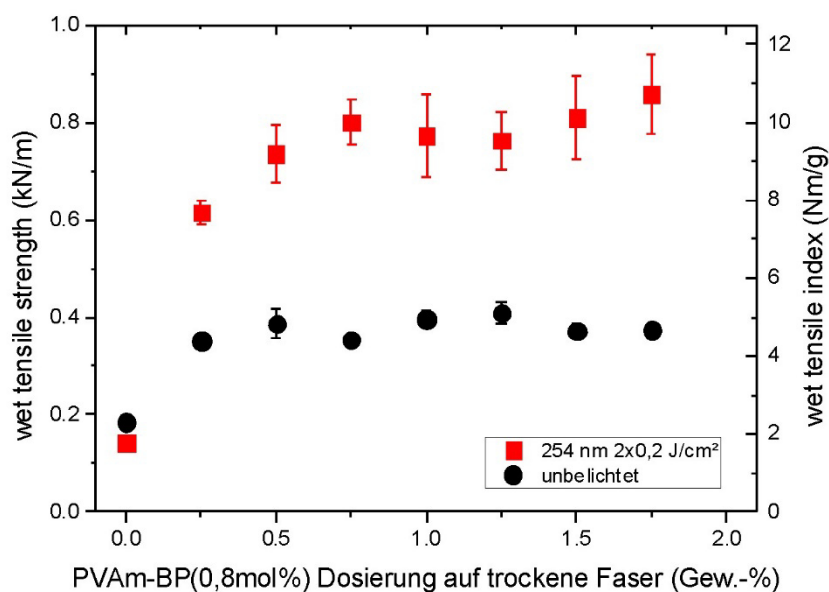


Abbildung 60: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern bei vorangegangener zusätzlicher Dosierung von 0,1 Gew.-% Polyethylenimin.

Diese leichte Erhöhung um etwa 0,05 kN/m resultiert jedoch vermutlich aus leichten Abweichungen hinsichtlich der Faserstoffbeschaffenheit, da inzwischen ein Chargenwechsel durchgeführt werden musste. Die zusätzliche Addition von Retentionsmittel hat somit keinen negativen Effekt auf die Nassfestigkeitsentwicklung durch Vernetzung von photoreaktiven Polymeren.

Eine Vielzahl an Papierprodukten beinhalten ebenso optische Aufheller, um einen noch höheren Weißgrad zu erzielen. Diese absorbieren Licht im UV- Bereich und remittieren wiederum sichtbares Licht im blauen Wellenlängenbereich. Eine wichtige Klasse an optischen Aufhellern sind die Derivate von trans-Stilben. Diese sind mit zwei, vier oder sechs Sulfonsäuregruppen funktionalisiert.

Je höher die Funktionalisierung ist, desto besser ist die aufhellende Wirkung, desto höher ist die anionische Ladung des Moleküls, aber desto geringer ist die Substantivität zu Cellulosefasern. Die Retention im Fasergefüge wird verschlechtert je größer die elektostatische Abstoßung bei zunehmender anionischer Ladung des optischen Aufhellers ist. Hexasulpho-Typen werden deswegen normalerweise in Streichfarben eingesetzt.

Im vorliegenden Fall wurde dennoch ein Hexasulpho-Typ eingesetzt, um eine hohe anionische Störstoffbelastung im System zu simulieren. Es soll untersucht werden, inwiefern sich die Anwesenheit von Störstoff im Faserstoffsystem, auf die Anwendung des photoreaktiven Polymer und der erzielbaren Nassfestigkeit auswirkt.

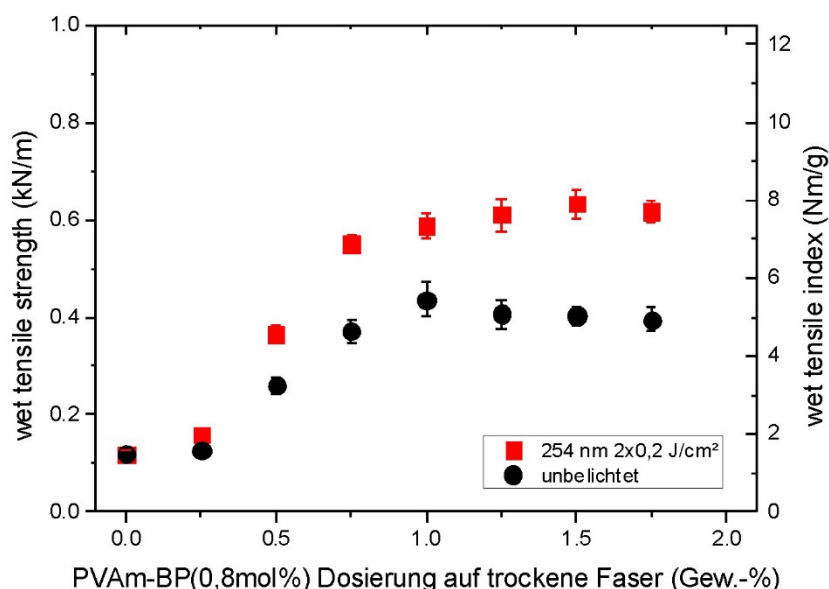


Abbildung 61: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern bei vorangegangener zusätzlicher Dosierung von 1 Gew.-% optischen Aufheller.

In Abbildung 61 ist die Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Dosierung an photoreaktivem Polyvinylamin bezogen auf trockenen Faserstoff, mit vorangegangener Dosierung von 1 Gew.-% von einem Hexasulpho-Aufheller.

Zum einen wird deutlich, dass die erzielbare Nassfestigkeit in unbelichteten Zustand vergleichbar ist zu derjenigen ohne Dosierung von optischem Aufheller. Die resultierende Nassfestigkeit nach Belichtung liegt um etwa 0,1 kN/m darunter. Zum anderen ist auffällig, dass die Steigerung der Nassfestigkeit erst bei einer Dosierung von 0,5 Gew.-% an photoreaktivem Polymer stattfindet. Wie in der Theorie erwartet, wirkt der optische Aufheller als Störstoff. Die anionische Ladung des optischen Aufhellers „konsumiert“ einen gewissen Anteil an kationischem photoreaktivem Polymer, ehe dieses auf die Cellulosefasern adsorbieren kann und schließlich zur Festigkeitsentwicklung beitragen kann.

Bei Polyvinylamin handelt es sich um einen pH-abhängigen Polyelektrolyt. Je alkalischer der pH-Wert der wässrigen Lösung von dem photoreaktiven Polymer, desto geringer ist die kationische Ladungsdichte des Polymer. Man kann sich also gut vorstellen, dass der System pH-Wert einen Einfluss auf die Wechselwirkung der Polymere mit den vorhandenen Fasern hat. Es kann zudem die Effizienz der Nassverfestigung durch UV-Belichtung verändern. Um dies zu verstehen, wurde im nächsten Versuch der pH-Wert bei Polymerdosierung zur Faserstoffsuspension auf pH 9 eingestellt.

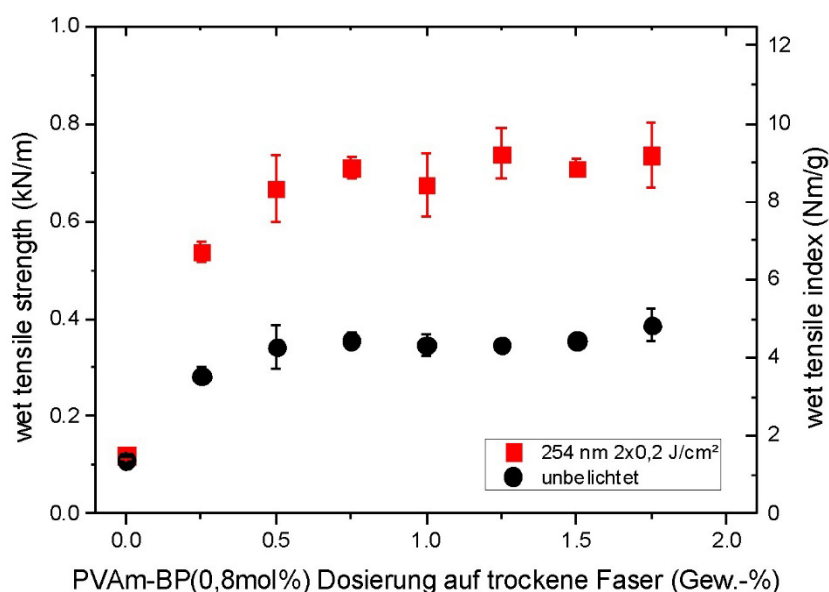


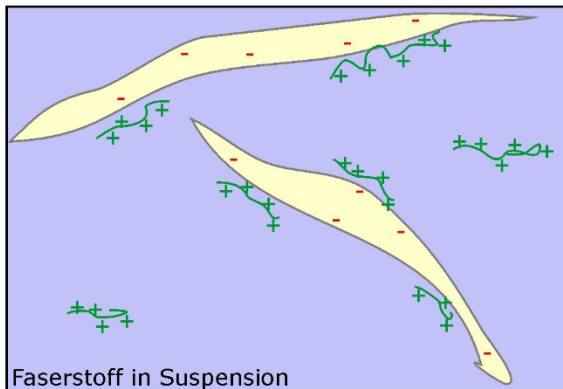
Abbildung 62: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern bei einem pH-Wert bei Blattbildung von pH = 9.

---

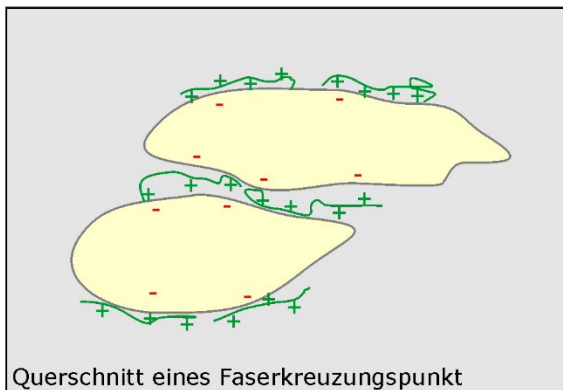
Durch Anheben des pH-Wertes im System wird eine geringere Ladungsdichte des photoreaktiven Polymers eingestellt. Dadurch sollte die Menge an Polymer, welche an die Cellulosefaser adsorbiert, erhöht werden und wiederum eine Steigerung der erzielbaren Nassfestigkeit induzieren. Die Ergebnisse zu diesem Versuch sind in Abbildung 62 dargestellt.

Die Werte der resultierenden Nassfestigkeit der unbelichteten Papiere sind vergleichbar, bis leicht höher, als bei der Versuchsreihe mit neutralem pH-Wert (siehe Abbildung 55). Es lässt darauf hindeuten, dass eine höhere Menge an photoreaktivem Polymer im Fasergefüge retendiert wird. Die Werte der Nassfestigkeit nach Belichtung jedoch liegen um etwa 0,05 kN/m unter den Werten der Vergleichsreihe mit neutralem pH-Wert des Prozesswassers. Vermutlich wird zwar eine größere Menge an Polymer auf die Cellulosefasern adsorbiert. Aber durch Erniedrigung der Ladungsdichte ist es möglich, dass die Polymere weniger gestreckt, sondern eher als Knäuel in der Lösung vorliegen. Die wichtigen intermolekularen Vernetzungen (Reinforcement Mechanismus) können nur in geringerem Maße innerhalb des Fasergefüges und der Faserkreuzungspunkte durch UV-Vernetzung ausgebildet werden. Die schematische Abbildung 63 soll die Hypothese zum Einfluss des pH-Wertes bei Blattbildung auf die Entwicklung der Nassfestigkeit visualisieren.

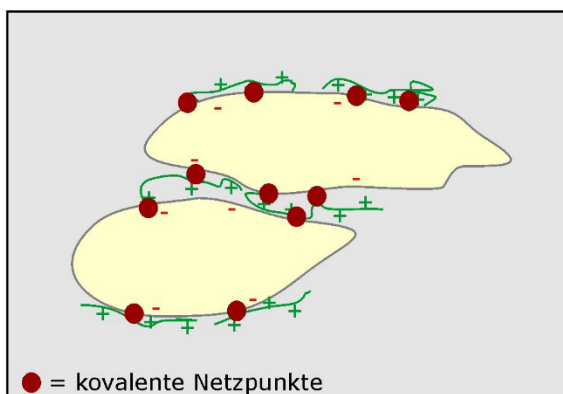
(a) Massedosierung  
PVAm-BP(x) bei pH 7



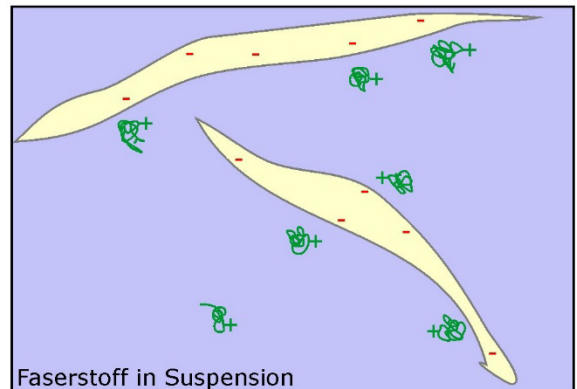
Blattbildung  
an RK



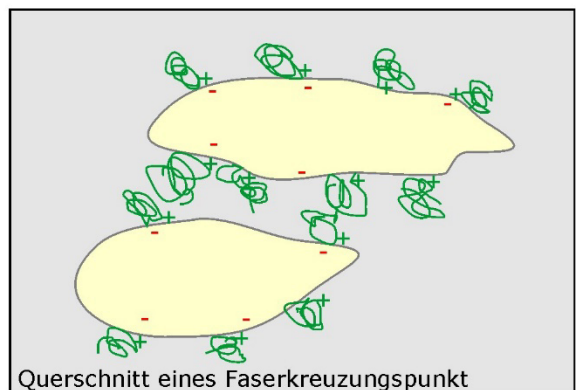
UV Belichtung



(b) Massedosierung  
PVAm-BP(x) bei pH 9



Blattbildung  
an RK



UV Belichtung

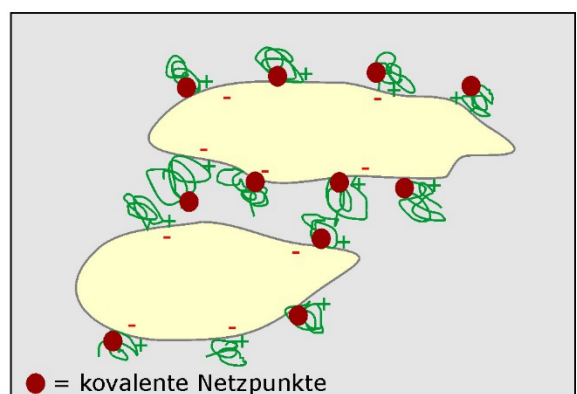


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Massedosierung des photoreaktiven Polymers PVAm-BP(0,8) bei System pH-Werten von pH = 7 (a) und pH = 9 (b); das Polymer ist grün, der Faserstoff blassgelb und die durch UV-Belichtung entstehenden kovalenten Netzpunkte rot dargestellt.

In Abbildung 64 sind die Werte der Zeta-Potentiale der verschiedenen Versuchsreihen der Massedosierung von photoreaktivem Polyvinylamin in Kombination mit weiteren Additiven grafisch dargestellt.

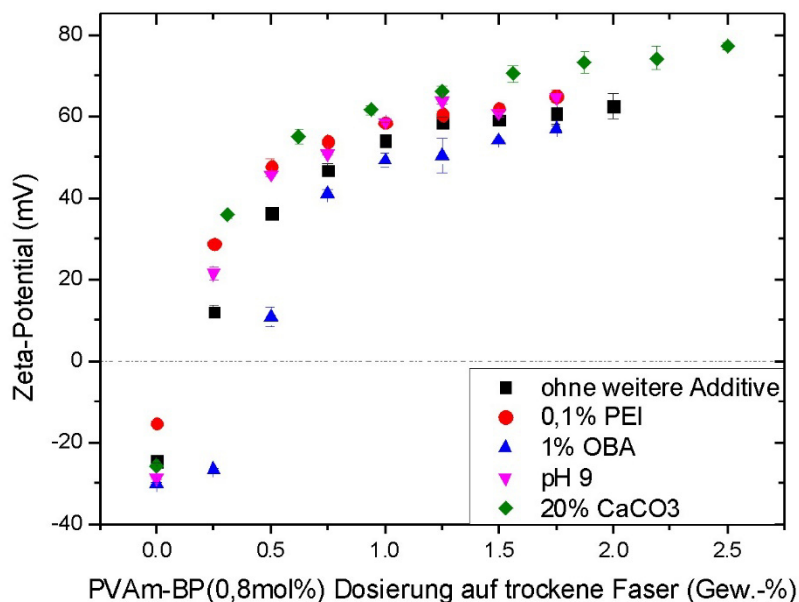


Abbildung 64: Zeta-Potential als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern ohne weitere Dosierung anderer Additive (schwarze Quadrate), mit anschließender Dosierung von Retentionsmittel (rote Kreise), mit vorangegangener Dosierung von optischem Aufheller (blaue Dreiecke), bei einem System pH-Wert von 9 (pinke Dreiecke) und vorangegangener Dosierung von 20 Gew.-% CaCO<sub>3</sub> (grüne Vierecke).

Das Zeta-Potential der Reihe ohne weitere Additive oder Systemänderung (schwarze Quadrate) dient hierbei als Referenz. Bereits bei einer Dosierung von 0,25 Gew.-% an photoreaktivem Polyvinylamin liegt das Zeta-Potential im positiven Bereich. Dieser Wert wird deutlich positiver, wenn vorab 20 Gew.-% eines Calciumcarbonats dosiert werden. Das kationische PVAm adsorbiert sowohl direkt auf der Faser als auch auf der anionischen Oberfläche des Füllstoffes. Bei einer Dosierung von 0,25 Gew.-% des photoreaktiven PVAm kann dadurch eine größere Menge an kationischem Polymer durch eine Aggregatbildung Polymer-Füllstoff auf die Faser adsorbieren. Dies hat zur Folge, dass das gemessene Zeta-Potential höher als beim Vergleich liegt. Der im Vergleich höhere Wert bei der Versuchsreihe mit zusätzlicher Dosierung von Retentionsmittel resultiert aus der erhöhten Anwesenheit von Polymeren mit hoher kationischer Ladung im System und der somit größeren Wahrscheinlichkeit, dass diese auf die Faser adsorbieren können. Dieser Unterschied ist ebenso messbar, wenn man den Nullpunkt betrachtet. Hierbei wurde kein photoreaktives PVAm dosiert, aber eine Verschiebung des

---

Zeta-Potentials um etwa 10 mV in die positive Richtung ist durch Adsorption des PEI zu verzeichnen. Das Polyethylenimin steigert das Zeta-Potential. Das im Vergleich erhöhte Zeta-Potential bei Dosierung des photoreaktiven Polymers bei einem System pH-Wert von 9 resultiert aus der zunächst geringeren Ladungsdichte des Polymers und der damit verbundenen Wahrscheinlichkeit, dass eine größere Menge an Polymer auf die Faser adsorbieren kann. Die Dosierung eines anionischen Additivs vor Zugabe des photoreaktiven Polymers resultiert in einem annähernd unverändert negativen Zeta-Potential bei einer Dosiermenge von 0,25 Gew.-% des kationischen PVAm. Die anionischen Moleküle im System agglomerieren mit dem kationischen Nassfestmittel. Eine Adsorption auf die Cellulosefaser wird drastisch erschwert und bis zu einer gewissen Menge, an im System vorhandener kationischer Polymere, verhindert. Sobald die anionische Ladung der vorhandenen optischen Aufheller „neutralisiert“ wurde, ist es möglich, dass kationische Polymere auf die Cellulosefasern aufziehen können, was die im weiteren Verlauf der Dosierreihe erkennbare Verschiebung des Zeta-Potentials in den positiven Bereich beweist. Dieses Ergebnis deckt sich mit der in Abbildung 61 dargestellten Entwicklung der Nassfestigkeit. In allen durchgeführten Versuchsreihen wird deutlich, dass ab einer Dosierung von 0,75 Gew.-% das Zeta-Potential deutlich im positiven Bereich liegt und die Steigerung des Zeta-Potentials, sowie damit verbunden der Menge an photoreaktivem Polymer, das auf die Fasern adsorbiert, stark abflacht.

### **6.7.2 Einfluss des Hydrolysegrads des eingesetzten Basispolymers**

Die Ladungsdichte des Polymers ist unter anderem ausschlaggebend für die Menge an Polymer, die auf die Cellulosefasern im Blattbildungsprozess adsorbiert. Im Fall des eingesetzten Copolymers Polyvinylformamid-co-Vinylamin ist die Ladungsdichte nicht nur pH-Wert abhängig, sondern auch von dem Hydrolysegrad des Copolymers. Ein geringerer Hydrolysegrad resultiert in einer geringeren Anzahl an primären Amingruppen pro Polymerkette, die für die kationische Ladung verantwortlich sind. Hierzu wurde ein P(VFA-co-VAm) als Basispolymer ausgewählt, das einen geringeren Hydrolysegrad aufweist als das bisher eingesetzte Xelorex RS 1200. Das gewählte Xelorex RS 1100 besitzt einen Hydrolysegrad von 40 %, wobei das bisher diskutierte Polymer einen Hydrolysegrad von 60 % aufweist. Nach Funktionalisierung und Charakterisierung des modifizierten Xelorex RS 1100 nach identischen Reaktionsbedingungen zur Modifikation des Xelorex RS 1200 wurde festgestellt, dass die verringerte Verfügbarkeit an primären Amingruppen von 60 % auf 40 % die Modifikation des Copolymers entscheidend



beeinflusst. Es konnte nur eine Funktionalisierung von 0,3 mol% Benzophenon erzielt werden.

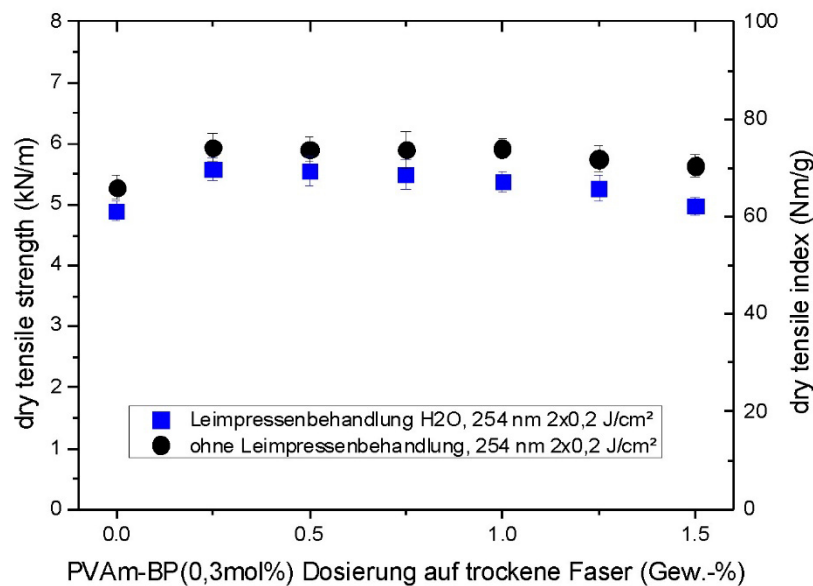


Abbildung 65: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,3)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern trockene ohne zusätzlicher Leimpresenbehandlung mit Wasser (rote Kreise), mit nachträglicher Leimpresenbehandlung mit Wasser (schwarze Quadrate) und nachträglicher Belichtung bei 254 nm 2x0,2 J/cm².

In Abbildung 65 sowie in Abbildung 66 sind die resultierenden Trocken- und Nassfestigkeiten nach Massedosierung des geringer hydrolysierten und mit Benzophenon modifizierten PVAm grafisch dargestellt. Zur Überprüfung des Einflusses der Leimpresenbehandlung mit Wasser, wurde eine zusätzliche Reihe an Handmustern nach Blattbildung ebenso über die Leimpresse mit Wasser behandelt. Die Trockenfestigkeit steigt von einer Dosierung von 0 Gew.-% auf 0,25 Gew.-% um etwa 0,5 kN/m an. Bei weiterer Erhöhung der Dosiermenge bleibt die resultierende Trockenfestigkeit auf einem Niveau. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass ebenso ab 0,25 Gew.-% Dosiermenge ein positives Zeta-Potential erreicht ist und eine zusätzliche Addition keine signifikante Steigerung der adsorbierten Menge an Polymer zur Folge hat. Nach Messung des Zeta-Potentials über diese Dosierreihe wurde festgestellt, dass der geringere Hydrolysegrad zwar Auswirkungen auf die Effizienz der Funktionalisierung des Polymers hat, aber bei Einsatz in der Masse sich nicht anders auf das Zeta-Potential auswirkt, als das höher hydrolysierte Basispolymer Xelorex RS 1200. Es ist zudem erkennbar, dass die Leimpresenbehandlung mit wässrigen Lösungen die Trockenfestigkeit leicht absenkt.



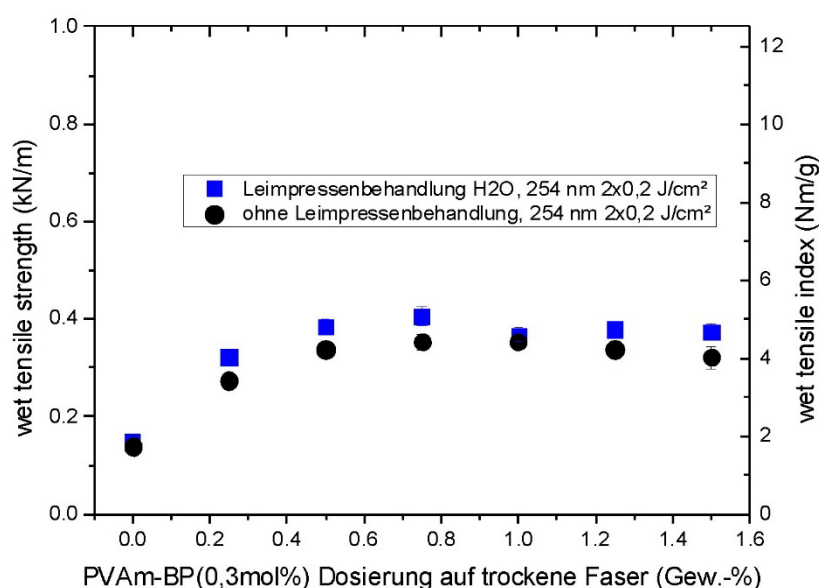


Abbildung 66: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,3)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern ohne zusätzlicher Leimpresenbehandlung mit Wasser (rote Kreise), mit nachträglicher Leimpresenbehandlung mit Wasser (schwarze Quadrate) und nachträglicher Belichtung bei 254 nm 2x0,2 J/cm<sup>2</sup>.

Bei erneutem Anfeuchten der Fasern im Prozess der Leimpresenapplikation quellen die Fasern im Blattgefüge nach bereits erfolgter Blattbildung. Dabei werden diese flexibel und die bisher bestehenden Verfilzungen können sich wieder lösen. Die Verringerung der mechanischen Verfilzung der Fasern und deren Fibrillen resultiert in einer leicht niedrigeren Trockenfestigkeit nach Leimpresenbehandlung. Im Gegenteil dazu ist eine leichte Erhöhung der Nassfestigkeitseigenschaften nach Leimpresenbehandlung mit Wasser zu verzeichnen, was in Abbildung 66 verdeutlicht ist.

### 6.7.3 Einfluss von unterschiedlichen Mahlungszuständen des Faserstoffs

Das Zeta-Potential des Faserstoffes und die spezifische Oberfläche eines Faserstoffes sind abhängig vom Mahlungszustand. In Abhängigkeit der Mahlgarnitur und des Messerwinkels spricht man von einer eher schneidenden oder einer eher fibrillierenden Mahlung, wobei immer beide Varianten der Faserbehandlung technologisch relevant sind. Wichtigste Gründe für eine Faserstoffbehandlung durch Mahlung sind die Festigkeitssteigerung, Verringerung der Steifigkeit sowie Beeinflussung des Längs-Querverhältnisses des Papiers. Je höher ein Faserstoff gemahlen ist, desto höher ist die

spezifische Oberfläche. In diesem Abschnitt wird untersucht, inwiefern sich unterschiedliche Mahlungszustände des eingesetzten Eukalyptusfaserstoffes auf die Adsorption des photoreaktiven Polymers, sowie auf die resultierenden Festigkeitseigenschaften der Papiere nach Photo-Vernetzung auswirken. Die Mahlungszustände des Faserstoffmixes wurden durch unterschiedlichen Energieeintrag bei der im Laborholländer durchgeführten Faserstoffbehandlung erzeugt. Die Trockenfestigkeit der Papiere steigt mit zunehmendem Mahlgrad an, wobei eine nachträgliche Belichtung wie in allen bisherigen Untersuchungen keinen signifikanten Effekt auf die Trockenfestigkeit hat.

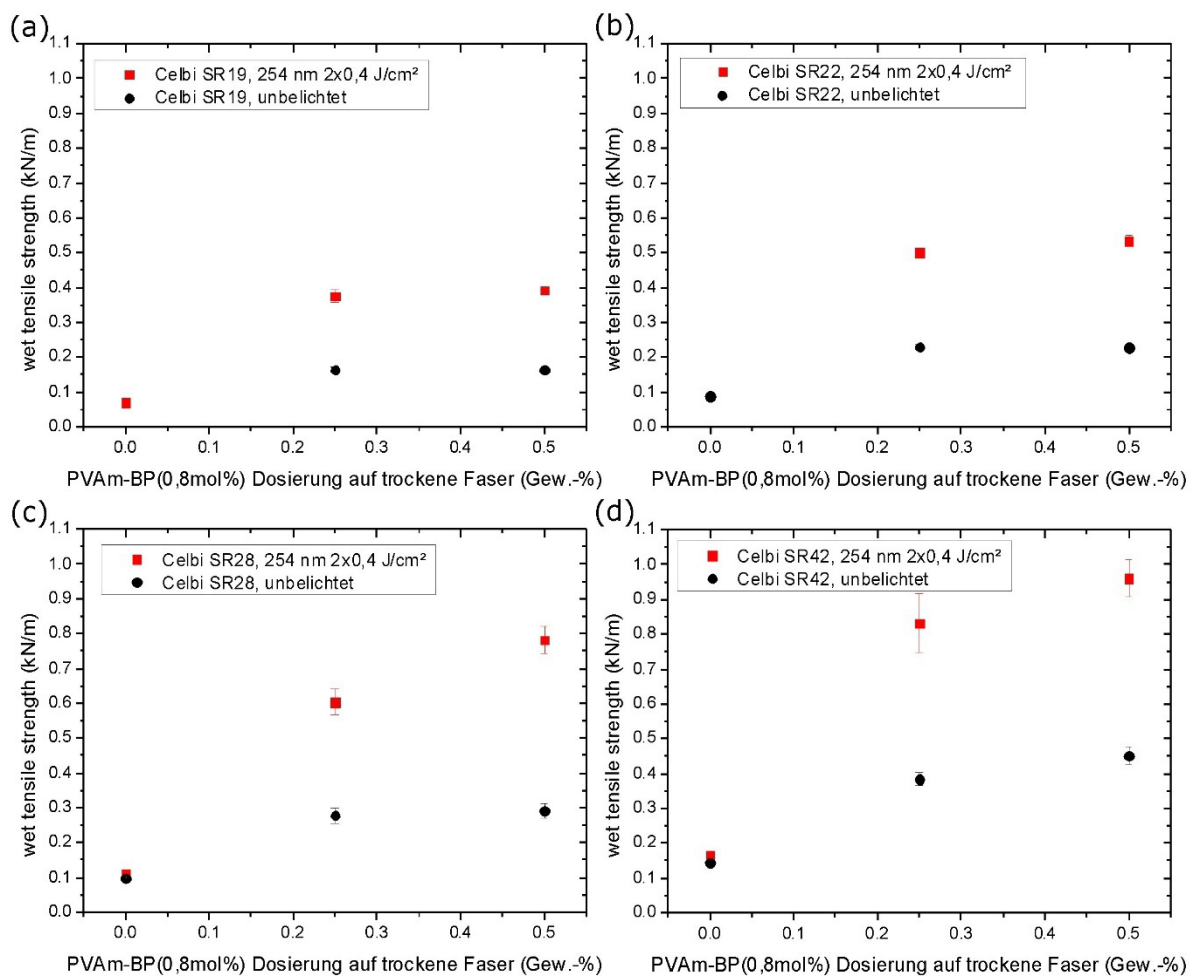


Abbildung 67: Vergleich der wet tensile strength als Funktion der Dosierung von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff in unbelichtetem Zustand (rote Kreise) sowie nach Belichtung bei 254 nm mit  $2 \times 0,4 \text{ J/cm}^2$  (schwarze Quadrate) mit unterschiedlichen Mahlungszuständen des Faserstoffes von (a) ungemahlen, (b) °SR 22, (c) °SR 28 bis (d) °SR 42.

---

Die Nassfestigkeit des reinen Faserstoffes ohne Dosierung des photoreaktiven Polymers steigt ebenso mit zunehmendem Mahlgrad von ungemahlen (a) bis hoch gemahlen (d) von 0,06 bis 1,06 kN/m an, wie in Abbildung 67 dargestellt ist. Mit Dosierung des Polymers steigt die Nassfestigkeit um ein Weiteres an. Dieser Anstieg ist größer, je höher der Mahlgrad des Faserstoffes ist. Zum einen ist dies bedingt durch die erhöhte spezifische Oberfläche der gemahlenen Fasern und daraus resultierend einer größeren Menge an adsorbiertem Polymer. Zum anderen ist die Faser nach einer Mahlung flexibler, bildet mehr Faserkreuzungspunkte im Netzwerk und eine stärkere Verflechtung innerhalb des Fasergefüges, welches dann auch besser vom photoreaktiven Polymer unterstützt werden kann (Reinforcement Mechanismus).

Wie man in Abbildung 67 (a) bis (c) erkennen kann, ist bei Dosierung von mehr als 0,25 Gew.-% in unbelichtetem Zustand der Papiere keine weitere signifikante Steigerung der Nassfestigkeit zu beobachten. Allein im Falle von (d), dem hoch ausgemahlenen Zellstoff mit °SR 42 ist eine leichte weitere Steigerung der Nassfestigkeit von 0,4 kN/m auf 0,45 kN/m erkennbar. Dies lässt darauf hindeuten, dass die spezifische Oberfläche des Faserstoffes so groß ist, dass bei einer Dosierung von mehr als 0,25 Gew.-% an Polymer weiteres Polymer auf die Fasern adsorbieren kann. Die Steigerung der Nassfestigkeit nach UV-Vernetzung ist umso höher, je höher der Mahlgrad des Faserstoffes ist. Es zeigt sich, dass mit steigendem Schopper-Riegler Wert die Effektivität der Nassfestigkeitsentwicklung also steigt.

Im Fall von °SR 28 liegt die Steigerung der Nassfestigkeit von 0,25 Gew.-% PVAm-BP(0,8) auf 0,5 Gew.-% PVAm-BP(0,8) bei 0,18 kN/m, im Fall von °SR 42 bei 0,14 kN/m. Eine Faserbehandlung durch Mahlung ist positiv für die Trockenfestigkeit des Papiers. Ebenso wird die Nassfestigkeit durch Applikation von photoreaktivem Polymer und anschließender UV-Vernetzung positiv beeinflusst. Dieser Sachverhalt ergibt für alle überprüften Mahlungszustände eine auf gleichem Niveau liegende relative Nassfestigkeit nach Belichtung bei 254 nm und  $2 \times 0,4 \text{ J/cm}^2$  (siehe Abbildung 68 (a)).

Bei Dosierung von 0,25 Gew.-% PVAm-BP(0,8) sind zwischen 11,5 und 13,5 % relativer Nassfestigkeit zu erzielen. Eine Steigerung der Dosiermenge auf 0,5 Gew.-% ergibt eine relative Nassfestigkeit von 13 bis 14,5 %. Neben den Festigkeitseigenschaften wurden das Zeta-Potential, die Ladungsverhältnisse in Lösung sowie der Einfluss auf die Entwässerungszeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 dargestellt.

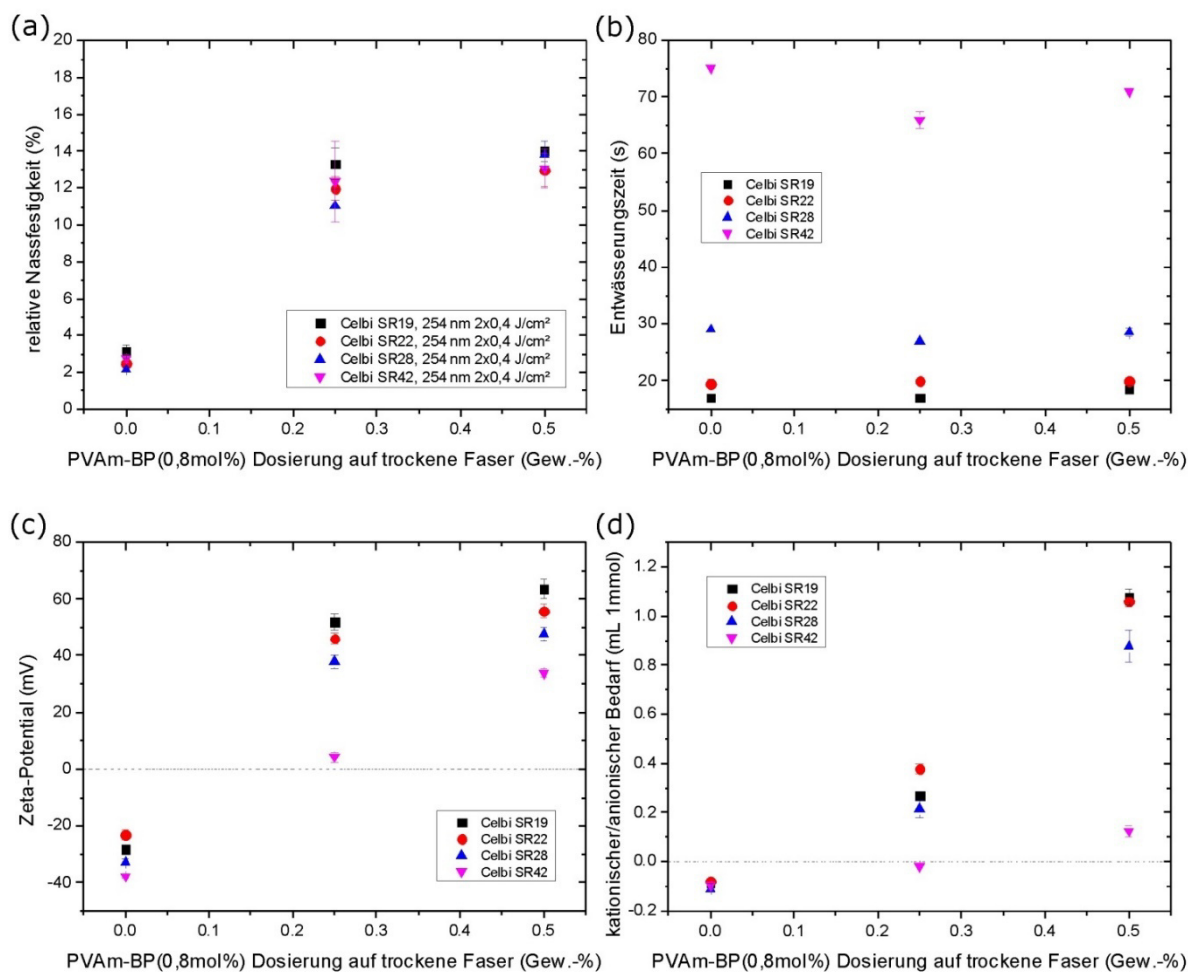
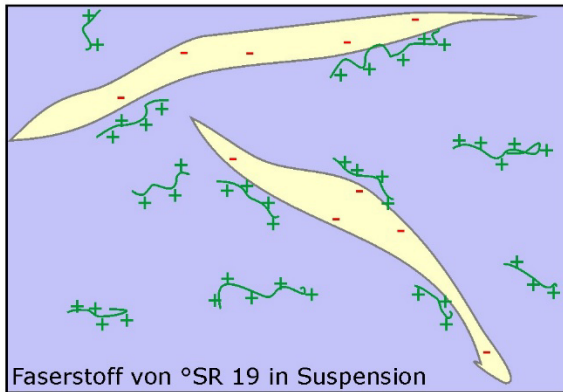


Abbildung 68: Relative Nassfestigkeit nach Belichtung bei 254 nm mit  $2 \times 0,4 \text{ J/cm}^2$  (a), Entwässerungszeit (b), Zeta-Potential (c) und kationischer/ anionischer Bedarf (d) als Funktion der Dosiermenge von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff bei Masseapplikation zu Faserstoffen in unterschiedlichen Mahlungszuständen von °SR 19 (schwarze Quadrate), °SR 22 (rote Kreise), °SR 28 (blaue Dreiecke) sowie °SR 42 (pinke Dreiecke).

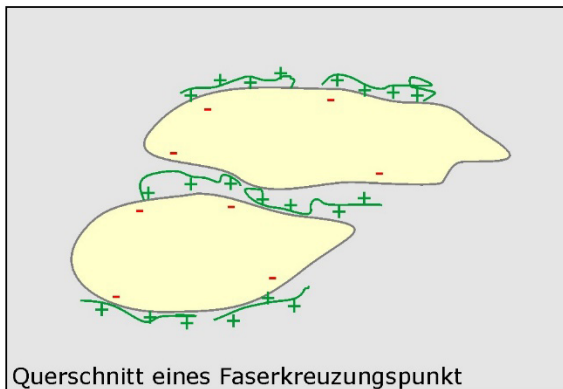
Sowohl in Abbildung 68 (c) als auch (d) wird die bereits diskutierte Hypothese gestützt, dass mit 0,5 Gew.-% Dosiermenge eine Überdosierung erreicht wird. Das Zeta-Potential liegt bereits bei einer Dosierung von 0,25 Gew.-% im deutlich positiven Bereich von +35 bis +55 mV. Bei hohem Mahlgrad von °SR 42 ist das Zeta-Potential hingegen nur im leicht positiven Bereich von +5 mV. Der größte Anteil an photoreaktivem Polyvinylamin (PVAm-BP) adsorbiert in diesem Fall auf die Fasern, was dadurch bestätigt wird, dass bei der Polyelektrolyttitration des Filtrates kein anionischer Verbrauch zu verzeichnen ist. Im Fall der ersten drei Mahlungszustände (°SR 19 bis 28) ist nur eine geringe Steigerung des Zetapotentials bei Dosiermengen größer 0,25 Gew.-% zu verzeichnen. Bei °SR 42 ist die Steigerung des Zeta-Potentials in diesem Dosiermengenbereich deutlich ausgeprägter. In gegensätzlicher Weise wird dies unterstützt durch die erhaltenen Werte

der Messung des kationischen/anionischen Bedarfs des Filtrats. Abbildung 69 stellt die Erklärungen in einer schematischen Zeichnung dar.

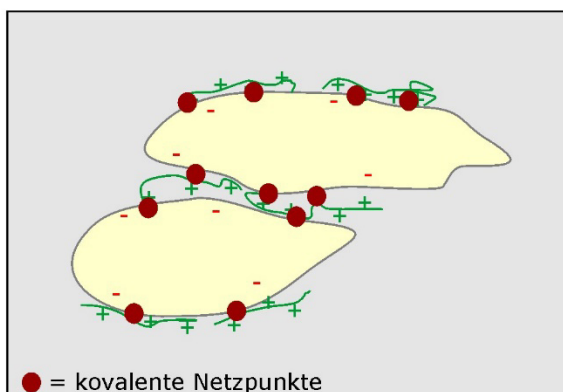
(a) Massedosierung von 0,25 Gew.-% PVAm-BP(0,8) bei °SR 19



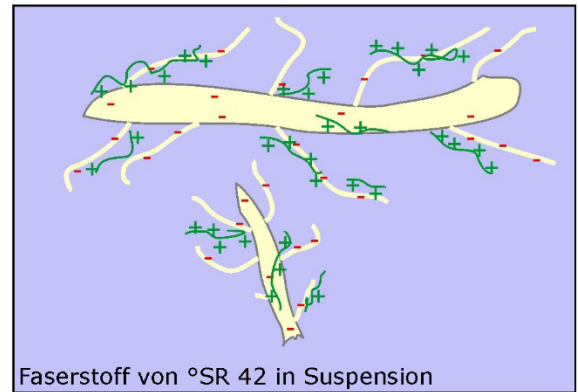
Blattbildung  
an RK



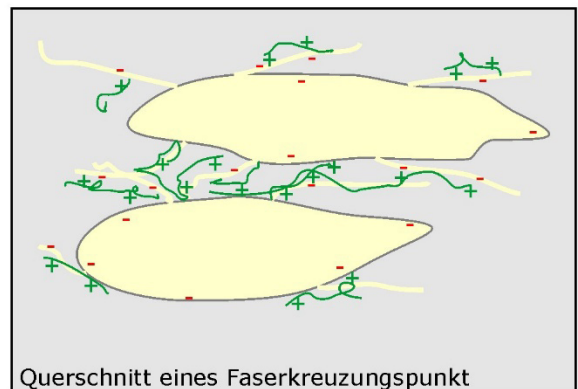
UV Belichtung



(b) Massedosierung von 0,25 Gew.-% PVAm-BP(0,8) bei °SR 42



Blattbildung  
an RK



UV Belichtung

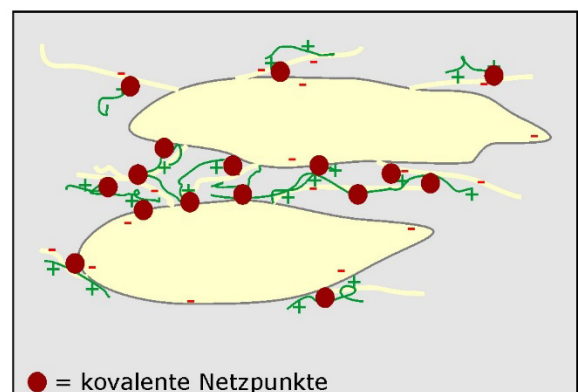


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Massedosierung des photoreaktiven Polymers PVAm-BP(0,8) zu gebleichtem Kurzfasersstoff ungemahlen bei °SR 19 (a) und gemahlen auf °SR 42 (b); das Polymer ist grün, der Faserstoff blassgelb und die durch UV-Belichtung entstehenden kovalenten Netzpunkte rot dargestellt.

---

Je geringer der Mahlungszustand des Faserstoffes ist, desto geringer ist die spezifische Oberfläche (siehe Abbildung 69 (a)). Diese geringere Oberfläche bedingt eine geringe Adsorption des kationischen photoreaktiven Polymers auf die Fasern. Das Zeta-Potential steigt schnell deutlich an. Hinzu kommt eine hohe kationische Ladung im Filtrat (Abbildung 69 (a) oben), die von nicht adsorbiertem Polymer in Lösung verursacht wird. Betrachtet man die Entwässerungszeit der unterschiedlich gemahlenen Zellstoffe ist diese genauso abhängig vom  $\phi_{SR}$  und der daraus resultierenden spezifischen Oberfläche, die Wasser an der Cellulose binden kann. Das photoreaktive Polymer wirkt sich zunächst leicht positiv auf die Entwässerung aus und verliert diese Wirkung bei Überdosierung. Insbesondere sichtbar ist dies bei hoch gemahlenen Faserstoffen mit hoher spezifischer Oberfläche. Die Fibrillen der Fasern ragen auf Grund der Abstoßung der negativen Ladungen auf der Faseroberfläche weit in die wässrige Phase. Ein Abgleiten des Wassers bei Entwässerung wird so erschwert. Adsorbieren kationische Polymere auf der Faseroberfläche wird die negative Ladung bis zu einer optimalen Dosiermenge neutralisiert. Die Fibrillen ragen nun, da keine ladungsbedingte Abstoßung mehr herrscht, nicht so weit in die wässrige Phase und das Wasser kann leichter Abgleiten. Bei Überdosierung wird der erste Status in übermäßiger kationischer Ladung wieder erreicht. Die Entwässerung verschlechtert sich wieder.

#### **6.7.4 Vergleich unterschiedlicher Faserstoffe**

In den mannigfachen Papiersorten, die kommerziell hergestellt werden, werden unterschiedliche Faserstoffe als Rohstoff eingesetzt. Zum einen gibt es unterschiedliche Faserressourcen. Zum anderen werden diese unterschiedlich aufbereitet, um die Cellulosefasern für die Papiererzeugung zu gewinnen. Die unterschiedlichen Faserstoffe unterscheiden sich in deren Ligningehalt (gebleicht vs. Ungebleicht) und deren Morphologie. Daraus wiederum resultieren die Festigkeitseigenschaft und die Steifigkeit der einzelnen Faser. Aus diesem Grund sollen neben dem bisher eingesetzten Modellstoffsystem von 80 % Eukalyptuszellstoff (gebleicht) und 20 % Kiefernulfatzellstoff (gebleicht), sowie dem in der Mahlungsreihe eingesetzten Eukalyptuszellstoff (gebleicht), weitere Faserstoffe hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung nach Photovernetzung untersucht werden. Es wurden ein Langfaserzellstoff (gebleicht), ein Langfaserzellstoff (ungebleicht), ein weiterer Kurzfaserszellstoff (Birkenzellstoff gebleicht) und ein Stoffsystem aus aufgeschlagenem Zeitungspapier untersucht. Das System aus aufgeschlagener Zeitung wurde nicht de-inkt. Die gesamte Druckfarbe befindet sich also noch im untersuchten System. In



Abbildung 70 ist der Einfluss der Faserstoffauswahl auf die Photo-Vernetzung nach Dosierung von photoreaktivem P(VAm-BP(0,8)) gezeigt.

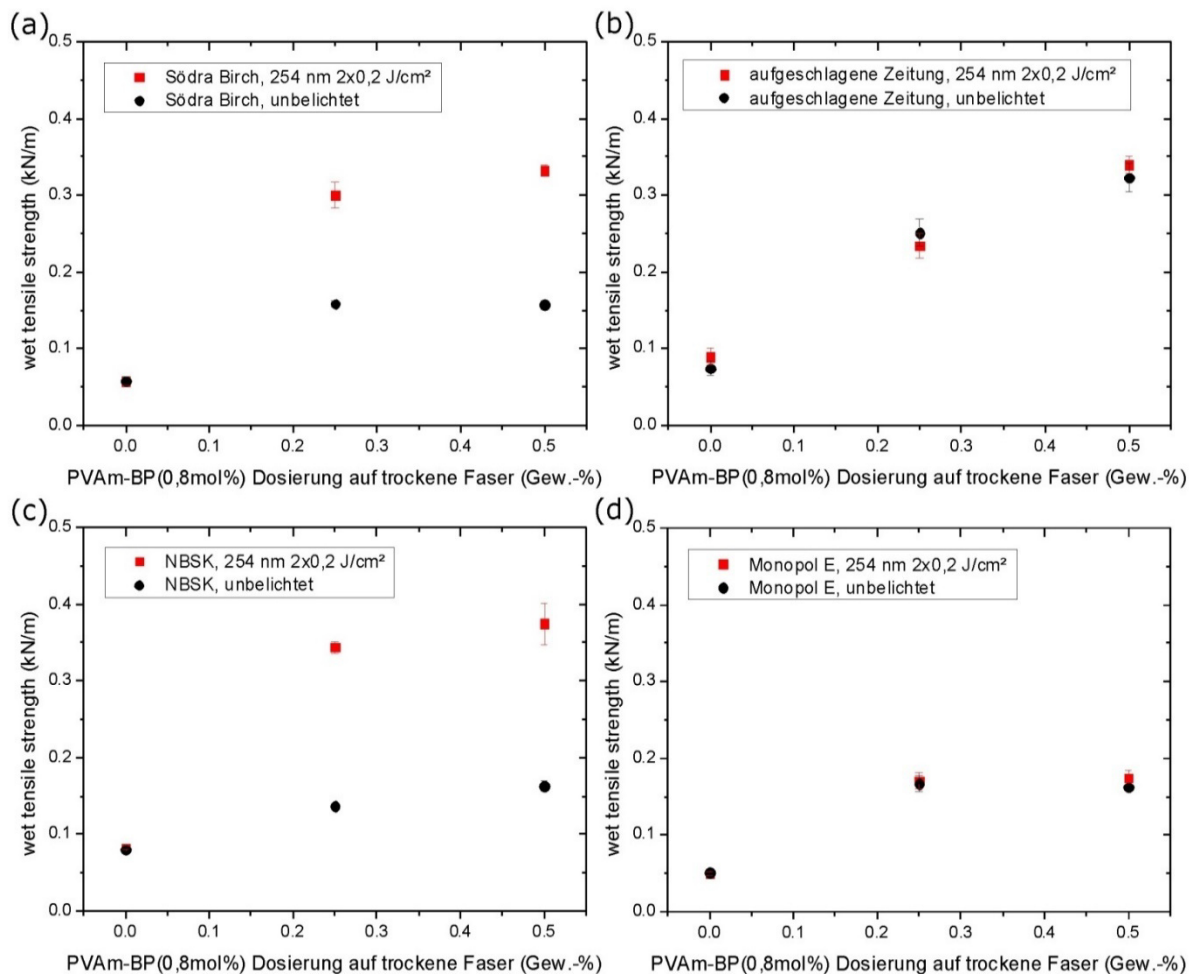


Abbildung 70: Vergleich der wet tensile strength als Funktion der Dosierung von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff in unbelichtetem Zustand (rote Kreise) sowie nach Belichtung bei 254 nm mit 2x0,4 J/cm² (schwarze Quadrate) bei Verwendung unterschiedlicher Faserstoffe von (a) Birkenzellstoff gebleicht, (b) desintegriertes Zeitungspapier, (c) Langfaserzellstoff gebleicht bis (d) Langfaserzellstoff ungebleicht.

Betrachtet man die Ergebnisse zu den beiden gebleichten Faserstoffen (a) Kurzfasern und (c) Langfasern, so ist zu erkennen, dass die Nassfestigkeit durch Polymeraddition gesteigert wird. Diese steigt durch UV-Vernetzung von 0,15 kN/m auf bis 0,22 kN/m. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den bisher diskutierten bei Masseapplikation des P(VAm-BP(0,8)). Ungebleichte Faserstoffe lassen sich effektiv durch Applikation von photoreaktivem Polymer und anschließender UV-Vernetzung nassverfestigen.

Sobald man ungebleichten Faserstoff einsetzt (d) ist durch anschließende UV-Belichtung der Papiere keine weitere Steigerung der Nassfestigkeit zu erzielen. Es ist möglich, dass

das im Fasergefüge vorhandene Lignin UV-Licht absorbiert und dadurch die Anregung der photoreaktiven Gruppen im Polymer und die Vernetzung inter- und intramolekular hemmt. Für Papiersorten, die aus ungebleichtem Faserstoff hergestellt werden, wie z.B. Liner, ist eine photoreaktive Nassverfestigung auf Basis von Benzophenon tragenden Polymeren nicht möglich.

Betrachtet man das Stoffsystem aus aufgeschlagenem Zeitungspapier (Abbildung 70 b) so erkennt man ebenso keine Steigerung der Nassfestigkeit durch UV-Belichtung der Papiere. Die im System befindlichen Druckfarben, insbesondere die in der schwarzen Farbe eingesetzten Ruß-Partikel hemmen ebenso die Anregung des Benzophenon und die damit verbundene Photovernetzung.

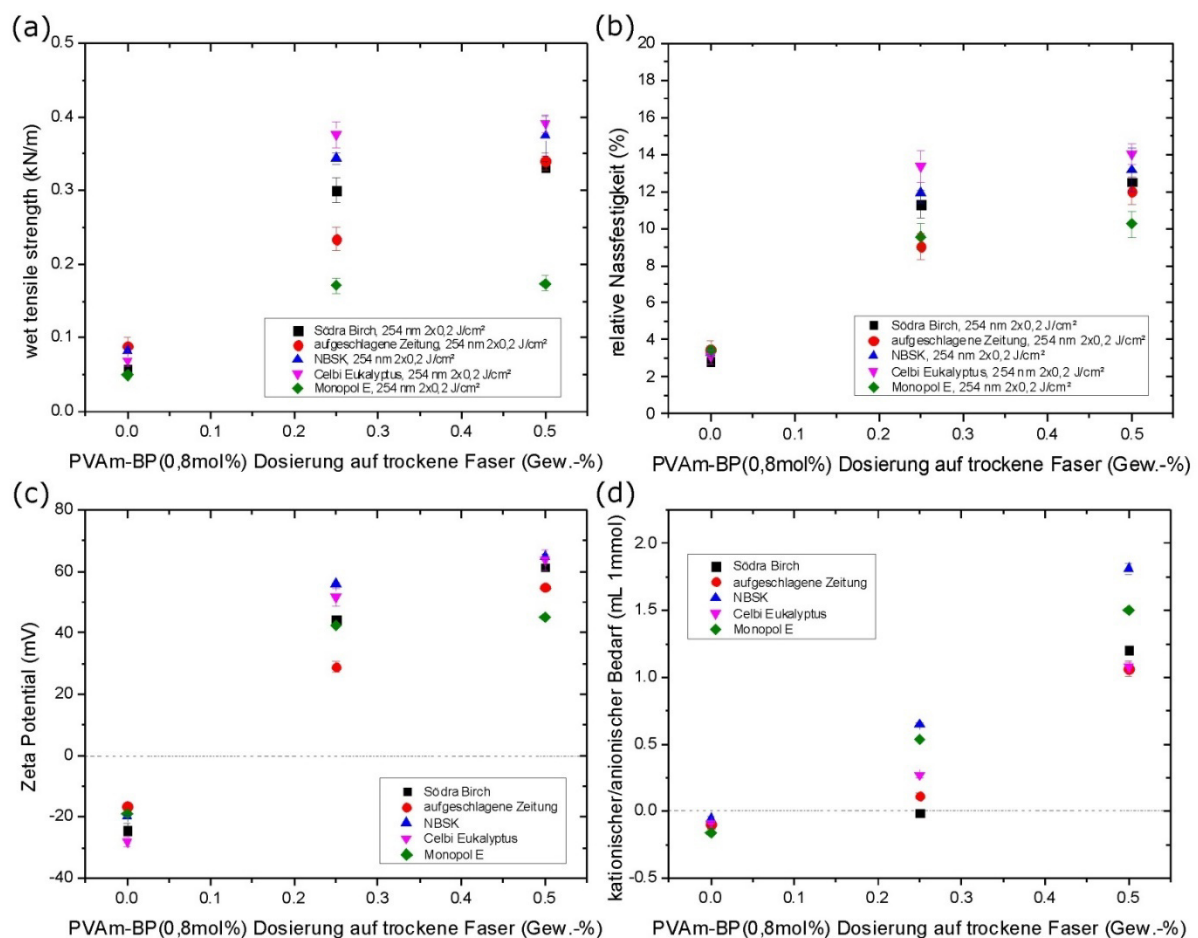


Abbildung 71: Wet tensile strength nach Belichtung bei 254 nm mit  $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$  (a), relative Nassfestigkeit nach Belichtung bei 254 nm mit  $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$  (b), Zeta-Potential (c) und kationischer/ anionischer Bedarf (d) als Funktion der Dosiermenge von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff bei Masseapplikation zu unterschiedlichen Faserstoffen von gebleichtem Birkenzellstoff (schwarze Quadrate), aufgeschlagenes Zeitungspapier (rote Kreise), Langfaserzellstoff gebleicht (blaue Dreiecke), Eukalyptuszellstoff gebleicht (pinke Dreiecke) sowie Langfaserzellstoff ungebleicht (grüne Quadrate).



---

In industriellem Maßstab wird Altpapier im Rezyklierprozess von den Druckfarben über Deinking Maßnahmen befreit. Ein deinkter rezyklierter Faserstoff sollte somit ähnlich wie gebleichte Frischfaserzellstoffe durch photoreaktive Vernetzung nassfest ausgestattet werden können. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Nassfestigkeit bei Dosierung von mehr als 0,25 Gew.-% des P(VAm-BP(0,8)) im Vergleich zu den anderen geprüften Faserstoffen weiterhin signifikant ansteigt.

Die Anwesenheit von zusätzlichen Additiven und Füllstoffen im System „verbraucht“ einen gewissen Anteil an kationischem Polymer.

Dies ist in Abbildung 71 anhand der Ergebnisse der Messung des Zeta-Potentials (c) und den Werten des kationische/anionischen Bedarf (d) ersichtlich.

Sobald die anionische Ladung der „Störstoffe“ verbraucht ist, kann eine weitere Menge auf die vorhandenen Fasern aufziehen und sich positiv auf die Nassfestigkeitsentwicklung auswirken. Ebenso sind Feinstoffe sowie, die durch Mahlung verursachte größere spezifische Faseroberfläche, dafür verantwortlich, dass eine größere Menge an photoreaktivem Polymer adsorbieren und somit die Nassfestigkeit über die Dosiermenge von 0,25 Gew.-% hinaus positiv beeinflussen kann.

Die relative Nassfestigkeit der untersuchten Faserstoffe wird bei den eingesetzten Faserstoffen ab einer Dosiermenge von 0,25 Gew.-% des P(VAm-BP(0,8)) nicht mehr signifikant erhöht und liegt je nach Faserstoff zwischen 10 % und 14 %. Im Fall des aufgeschlagenen Faserstoffs aus Zeitungspapier ist bei Erhöhung der Polymerdosiermenge von 0,25 Gew.-% auf 0,5 Gew.-% noch eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit von 9 % auf 12 % zu verzeichnen.

---

### 6.7.5 Vergleich unterschiedlicher Füllstoffe

Neben einer variierenden Faserstoffauswahl zur Produktion verschiedener Papiersorten werden in sehr vielen Papieren auch anorganische Pigmente als Füllstoffe eingesetzt, um zum einen die Produkteigenschaften zu optimieren und zum anderen je nach eingesetztem Füllstoff die Rohstoffkosten des Papiers zu senken. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die am häufigsten eingesetzten Füllstoffe hinsichtlich des Einflusses auf die Nassverfestigung durch Photo-Vernetzung untersucht. Als Füllstoffe wurden ein gefälltes Calciumcarbonat, ein Kaolin und ein  $\text{TiO}_2$  untersucht. Diese Füllstoffe werden standardmäßig sowie umfangreich in der Papierherstellung eingesetzt. Es wurde außerdem untersucht, inwiefern sich das eingesetzte photoreaktive P(VAm-BP(0,8)) auf die Füllstoffretention auswirkt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde zusätzlich zum P(VAm-BP(0,8)) ein kationisches Polyacrylamid (PAM) als Retentionsmittel dosiert. Es wurde in jeder Versuchsreihe 0, 5, 10, 15 und 25 Gew.-% des jeweiligen Füllstoffes auf ein Basisflächengewicht ausgehend von dem trockenen Faserstoff von  $80 \pm 1 \text{ g/m}^2$  dosiert. Da sich durch eine steigende Menge an dosiertem Füllstoff, je nach Ausmaß der Füllstoffretention leicht unterschiedliche Flächengewichte innerhalb einer Versuchsreihe ergeben, wurde der dry und wet tensile index als Zielgröße der Festigkeitseigenschaft gewählt.

Somit ist gewährleistet, dass die Ergebnisse innerhalb einer Versuchsreihe, aber auch mit den anderen Untersuchungen vergleichbar und richtig zu interpretieren sind. Der Einsatz von P(VAm-BP(0,8)) wirkt sich positiv auf die Füllstoffretention der untersuchten Füllstoffe aus. Bei einer Dosierung von 25 Gew.-% der Füllstoffe wird eine Füllstoffretention von etwa 40 % (PCC), 50 % (Kaolin) und 70 % (Titandioxid) erzielt. Bei zusätzlicher nachfolgender Dosierung des Retentionsmittels erhöht sich die Füllstoffretention im Fall des eingesetzten präzipitierten Calciumcarbonats signifikant auf über 90 %. Bei den beiden Pigmenten Kaolin und Titandioxid wird die Füllstoffretention durch zusätzliche Dosierung von PAM nicht weiter positiv beeinflusst. Die Abbildung 72 zeigt grafisch die Ergebnisse zu den Versuchsreihen zum Einfluss der Füllstoffe auf die Photo-Vernetzung des photoreaktiven Polymers im Fasergefüge und daraus resultierend der Festigkeitseigenschaften der Papiere.

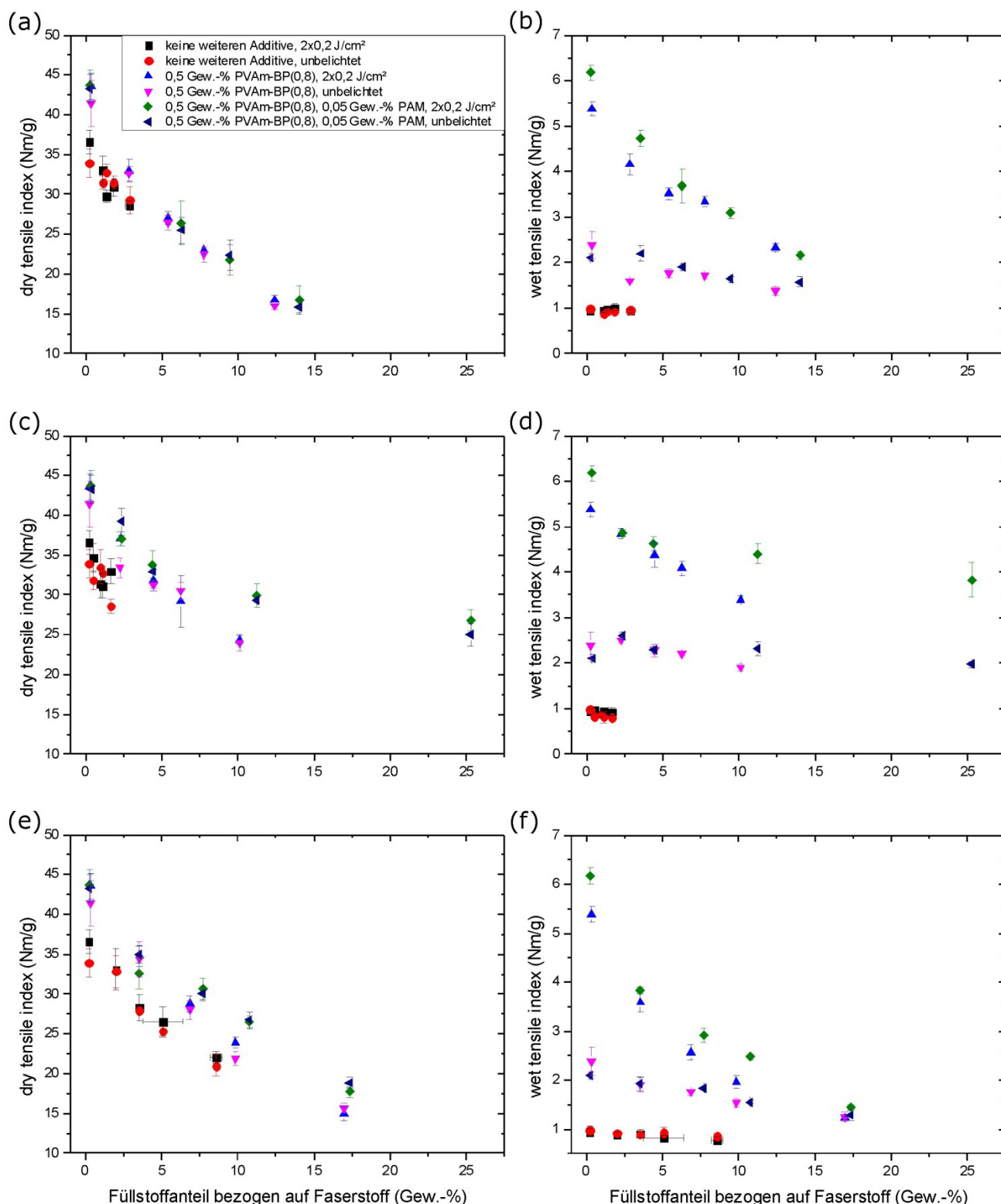
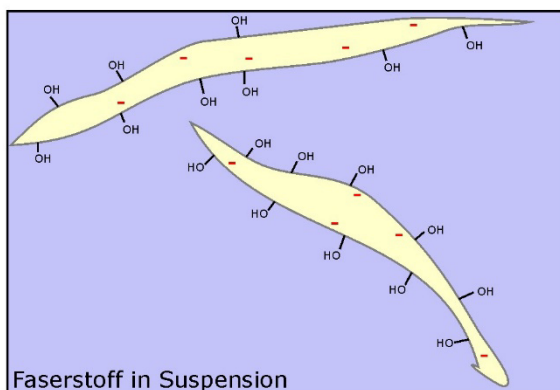


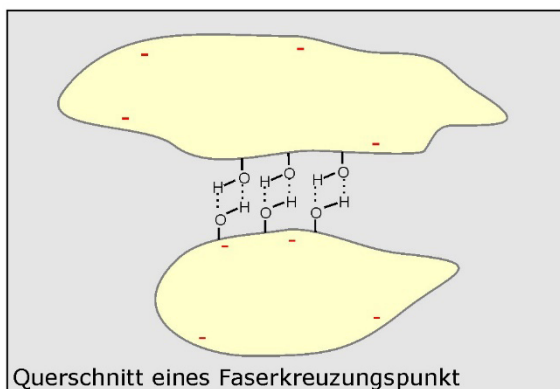
Abbildung 72: Dry tensile index und wet tensile index als Funktion des Füllstoffanteils im Papier mit Einsatz unterschiedlicher Füllstoffe von Kaolin (a, b), PCC (c, d) zu TiO<sub>2</sub> (e, f) bei Applikation ohne weitere Additive unbelichtet (rote Kreise) und belichtet mit 2x0,2 J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm (schwarze Quadrate), bei Applikation in Kombination mit 0,5 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)) unbelichtet (violette Dreiecke) und belichtet mit 2x0,2 J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm (blaue Dreiecke) und bei Applikation in Kombination mit 0,5 Gew.-% PVAm-BP(0,8) sowie 0,05 Gew.-% eines Retentionsmittels unbelichtet (dunkelblaue Dreiecke) und belichtet mit 2x0,2 J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm (grüne Quadrate).

Bei den Versuchsreihen ohne weitere Additive wird deutlich, dass die Füllstoffretention erwartungsgemäß sehr gering bei etwa 8 – 10 % ist (rote Kreise in Abbildung 72 a, b, c, d), lediglich das  $\text{TiO}_2$  (Abbildung 72 e, f) weist eine geringe Eigenretention von etwa 30 % auf. Je höher der Füllstoffanteil im Fasergefüge ist, desto niedriger sind die Trockenfestigkeitseigenschaften, da die anorganischen Pigmente die Wasserstoffbrückenbindungen und die Kontaktflächen von Faser zu Faser stören. In Abbildung 73 ist dies schematisch dargestellt.

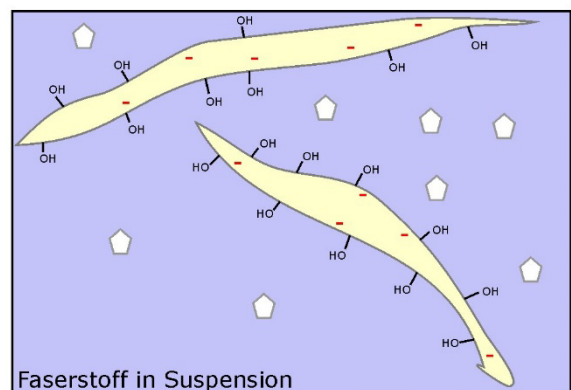
(a) Blattbildung ohne Anwesenheit von Füllstoff



Blattbildung an RK



(b) Blattbildung bei Dosierung von Füllstoff



Blattbildung an RK

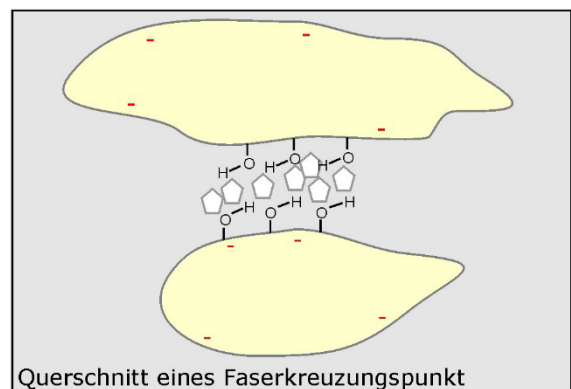


Abbildung 73: Schematische Darstellung der Blattbildung ohne Füllstoff (a) und in Anwesenheit von Füllstoff (b); der Füllstoff ist weiß und der Faserstoff blassgelb dargestellt.

Die Trockenfestigkeit wird durch eine UV-Vernetzung nicht beeinflusst. Im Gegenteil dazu wird die Nassfestigkeitseigenschaft durch die Photo-Vernetzung des P(VAm-BP(0,8)) signifikant positiv beeinflusst. Diese Steigerung der Nassfestigkeit ist jedoch in unterschiedlichem Ausmaß abhängig von dem im Blattgefüge vorhandenen Füllstoffanteil. Bei 5 Gew.-% an Füllstoff bezogen auf trockene Faser ist die UV bedingte Steigerung der Nassfestigkeit bei Kaolin von 1,6 auf 3,6 Nm/g, bei PCC von 2,1 auf

---

4,3 Nm/g und bei Titandioxid von 1,8 auf 3,1 Nm/g. Bei 10 Gew.-% sinken diese Werte drastisch ab, bei Kaolin von 1,8 auf 3 Nm/g, bei PCC von 2 auf 3,5 Nm/g und bei Titandioxid von 1,6 auf 2,1 Nm/g. Je höher der Anteil des Füllstoffes im Besonderen für Kaolin und  $\text{TiO}_2$  im Fasergefüge ist, desto geringer ist die Steigerung der Nassfestigkeit durch UV-Vernetzung.

Titandioxid ist bekannt für seine UV-absorbierende Eigenschaft. Wie bereits im Fall des ungebleichten Faserstoffs, der Lignin beinhaltet, sowie des aufgeschlagenen Zeitungspapier, das Ruß-Pigmente beinhaltet, wird das UV-Licht von  $\text{TiO}_2$  absorbiert und steht somit nicht mehr zur Anregung und der Möglichkeit der Vernetzung der photoreaktiven Gruppe des funktionalisierten Polymers zur Verfügung. Bei 15 Gew.-% an Kaolin oder  $\text{TiO}_2$  im Papier ist die UV-Vernetzung nur noch marginal. Dies bedeutet eine Nutzungseinschränkung photoreaktiver Polymere, die Benzophenon als photoreaktive Gruppe tragen, in Gegenwart dieser Pigmente. Das auf die eingesetzte Menge häufigste verwendete Pigment  $\text{CaCO}_3$  kann jedoch sehr gut mit den photoreaktiven Polymeren verwendet werden.

### 6.7.6 Bestimmung der Eigenretention von P(VFA-co-VAm(RhB)) über UV-vis Spektroskopie

In den bisher diskutierten Untersuchungen zur Masseapplikation des photoreaktiven P(VAm-BP(0,8)) wird deutlich, dass zum einen die Menge an Polymer, die sich im Fasergefüge befindet, und zum anderen die örtliche Lage der Polymere Schlüsselparameter sind, um eine effektive Nassfestigkeitssteigerung zu erzielen. Eine Aussage über die Ladungsverhältnisse auf den Fasern vor und nach Polymerdosierung, sowie über den Ladungshaushalt im Filtrat, kann messtechnisch erhalten werden. Hieraus können auch Schlüsse gezogen werden, wieviel Masse an Polymer auf die Faser adsorbieren.

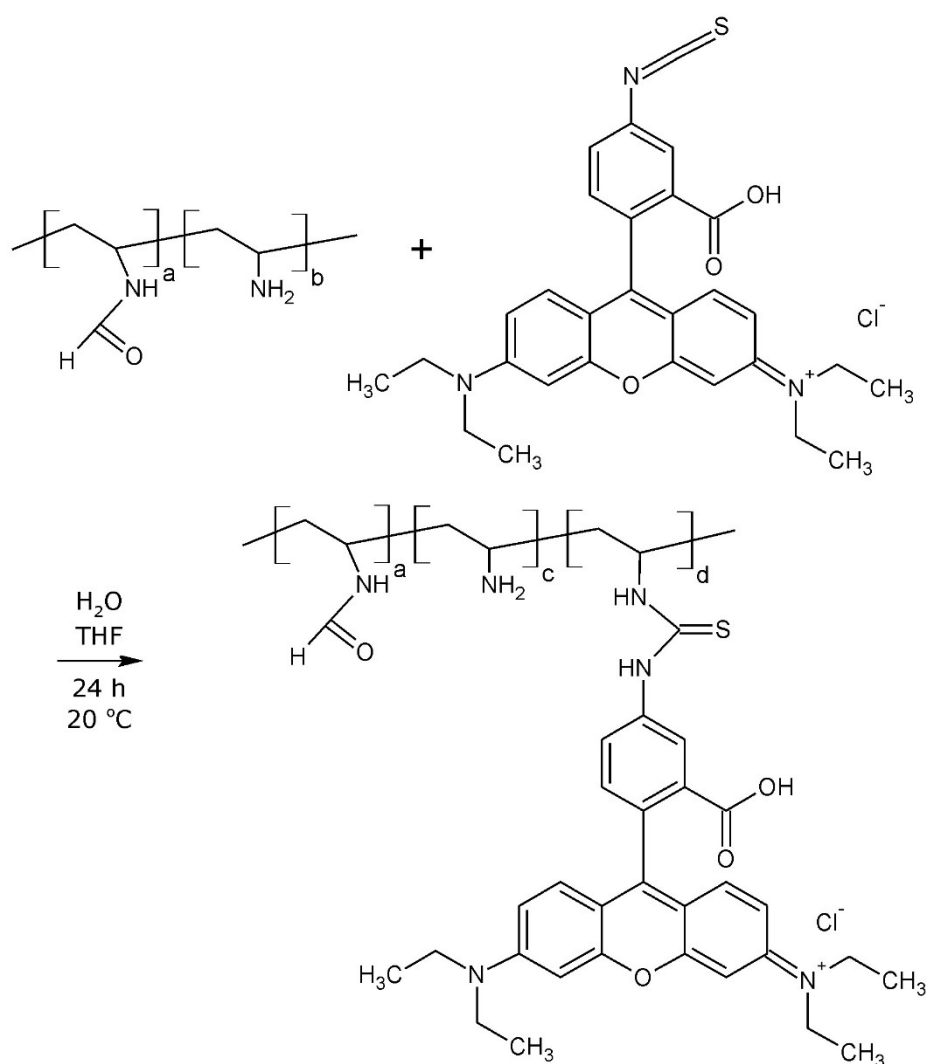


Abbildung 74: Chemische Strukturformeln zum Reaktionsschema der Herstellung des fluoreszenzmarkierten P(VFA-co-VAm) mittels polymeranaloger Umsetzung von handelsüblichem P(VFA-co-VAm) mit Rhodamin B-Isothiocyanat.

---

Exakte quantitative Aussagen sind jedoch nicht möglich und die Polymerverteilung innerhalb des Fasergefüges ist zunächst nicht trivial zu analysieren. Wichtig ist dies jedoch, um zu verstehen inwiefern die Menge an Polymer und deren exakte Lage im Fasernetzwerk sich auf die Effizienz der Photovernetzung der photoreaktiven Polymere inter- und intramolekular auf die Nassfestigkeitseigenschaften des Papiers auswirken. Ebenso können daraus Erkenntnisse gewonnen werden, Hebel zu eruieren, wie die Nassfestigkeitsentwicklung positiv beeinflusst werden kann. Um die exakten Mengen an Polymer und deren Lokalisation zu eruieren, wurde das bereits beschriebene handelsübliche P(VFA-co-VAm) (Xelorex RS 1100) mit RhodaminB-Isothiocyanat, wie in Abbildung 74 dargestellt ist, polymeranalog umgesetzt und funktionalisiert.

Das fluoreszenzmarkierte Polymer kann nach Blattbildung im Siebwasser identifiziert und quantifiziert werden, insofern eine Kalibrationsreihe desselben Polymers anhand UV-vis Spektroskopie vorliegt. Es wurde eine Kalibrationsreihe mit definierten Mengen an Polymer in wässriger Lösung erstellt und wie in Abbildung 75 links dargestellt die Absorptionsmaxima bei 556 nm Wellenlänge gemessen. In der selben Abbildung rechts sind die Absorptionsspektren der Siebwässer nach Blattbildung mit 0, 0,1, 0,25, 0,4, 0,5, und 0,75 Gew.-% bezogen auf trockenen ungemahlene Eukalyptusfaserstoff dargestellt.

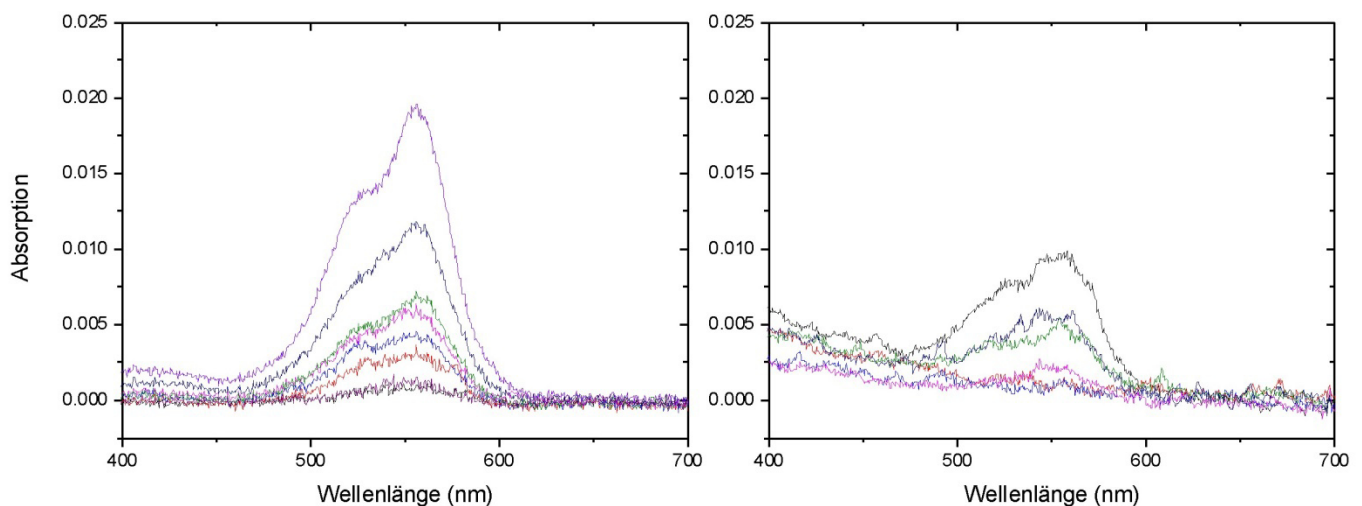


Abbildung 75: Absorptionsspektren gemessen über UV-vis Spektroskopie an wässrigen Lösungen mit definierten Konzentrationen an P(VFA-co-VAm(RhB)) zur Erstellung einer Kalibrationsreihe (links) und an Siebwässern nach Blattbildung am dynamischen Blattbildner mit unterschiedlichen Dosierungen an P(VFA-co-VAm(RhB)) bezogen auf trockenen Faserstoff.

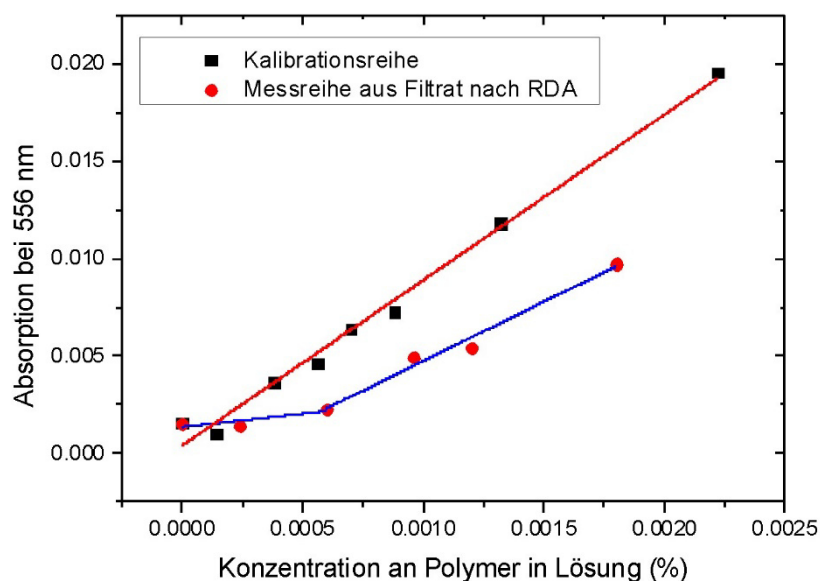


Abbildung 76: Absorptionsmaxima bei 556 nm als Funktion der Konzentration des fluoreszenzmarkierten Polymers P(VFA-co-VAm(RhB)) in Lösung nach Erstellung der Kalibrationsreihe (schwarze Quadrate) und der gemessenen Filtrate nach Blattbildung (rote Kreise).

Auf Grund der bekannten Konzentrationen der Kalibrationsreihe und der daraus resultierenden Absorptionsmaxima wird dies in Abbildung 76 (schwarze Quadrate) grafisch dargestellt, wobei ein Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) von 0,99 erhalten wurde. Die gemessenen Absorptionsmaxima der Siebwässer können in diese Grafik integriert werden und auf die Menge an Polymer im Filtrat geschlossen werden.

Wie in Abbildung 76 deutlich ist, wird im Dosierbereich bis 0,25 Gew.-% des fluoreszenzmarkierten Polyvinylamins der größte Teil im Fasergefüge retentiert. Dies ist an der geringen Steigung im selben Bereich der Grafik (rote Kreise zu erkennen), ab dieser Dosiermenge ist die Steigung höher und im Verhältnis zur dosierten Menge die Retention im Blatt verhältnismäßig geringer. Diese Erkenntnisse decken sich mit den bisherigen Messungen des Zeta-Potentials und des kationischen/anionischen Bedarfs des Filtrats. Ergänzend hierzu ist in Abbildung 77 der ermittelte Gewichtsanteil des Polymers bezogen auf trockene Faser und die daraus resultierende Retention in % als Funktion der eingesetzten Dosiermenge dargestellt.



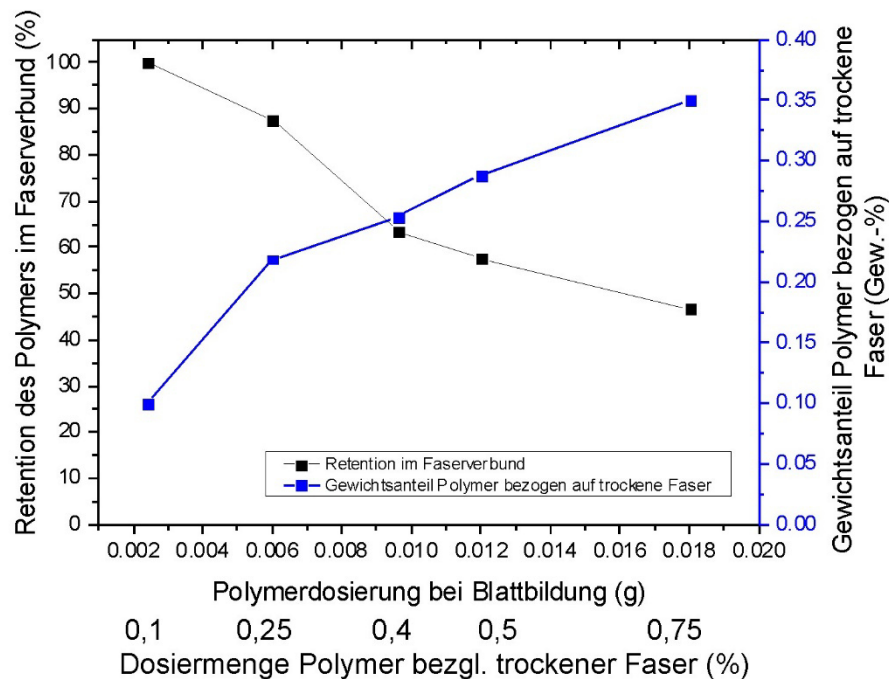


Abbildung 77: Gewichtsanteil in Gew.-% des Polymers bezogen auf trockene Faser ermittelt anhand der UV-vis Spektroskopie der Siebwässer nach Blattbildung mit unterschiedlichen Konzentrationen an P(VFA-co-VAm(RhB)) (blaue Quadrate) und daraus resultierend die Polymerretention im Fasergefüge in % (schwarze Quadrate).

Bei einer geringen Dosierung von 0,1 Gew.-% des Polymers werden nahezu 100 % retendiert. Steigt die Dosiermenge auf 0,25 Gew.-% an so ist eine Retention von knapp 90 % zu verzeichnen. Bereits bei einer Menge von 0,4 Gew.-% an Polymer, die bei Blattbildung dosiert werden, ist nur noch eine Retention von 65 % messbar. In diesem Fall gehen 35 % des Polymers über das Siebwasser „verloren“. In Anbetracht der nicht signifikant steigenden Nassfestigkeitswerte bezogen auf die Dosiermenge des photoreaktiven PVAm-BP(0,8), ist es daher nicht sinnvoll eine Dosiermenge von 0,4 Gew.-% zu überschreiten. Interessant ist dennoch, dass bei steigender Dosiermenge bis zu 0,75 Gew.-% des fluoreszenzmarkierten Polymers die Retention zwar deutlich abnimmt, aber die absolute Menge an Polymer, welches sich im Fasergefüge befindet weiterhin steigt. Die Retention beträgt hierbei etwa 47 % und es befinden sich 0,35 g des Polymers im Fasergefüge.

### 6.7.7 Visualisierung von P(VFA-co-VAm(Rhb)) im Blattgefüge

Von den erhaltenen Papieren wurden Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen gemacht, um die Lokalisation des Polymers im Fasergefüge besser zu verstehen. Abbildung 78 (a) zeigt die Oberflächenaufnahme des Rohpapiers ohne Dosierung des Polymers. Die weiteren Papiere enthielten unterschiedliche Anteile an Polymer (Abbildung 78 (b), (d), (f), (h)) und wurden teilweise im Nachgang zusätzlich mit Wasser über Leimpresenapplikation behandelt (Abbildung 78 (c), (e), (g), (i)). Ziel war es dabei zu untersuchen, ob sich die örtliche Lage in der Fasermatrix durch zusätzliches Anfeuchten und anschließendem Trocknen verändert, was in bereits diskutierten Kapiteln zur Steigerung der Nassfestigkeitsentwicklung geführt hat.

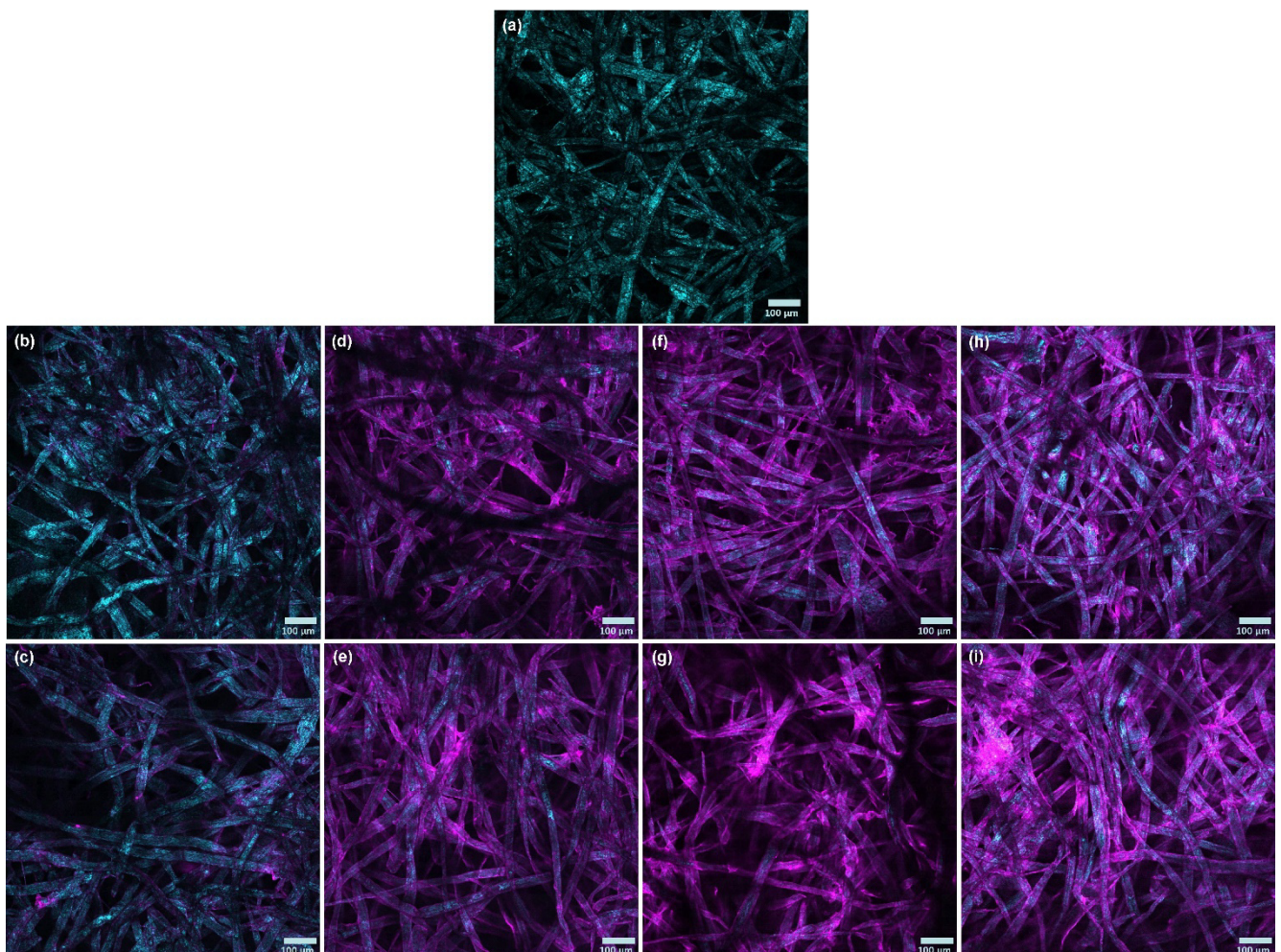


Abbildung 78: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von Papieroberflächen, welche unter Dosierung variierender Mengen an P(VFA-co-VAm(RhB)) am dynamischen Blattbildner hergestellt wurden, mit (a) ohne jeglichem Additiv, (b) 0,1 Gew.-% des Polymers, (c) 0,1 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser, (d) 0,4 Gew.-% des Polymers, (e) 0,4 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser, (f) 0,5 Gew.-% des Polymers, (g) 0,5 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser, (h) 0,75 Gew.-% des Polymers und (i) 0,75 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser.

In Abbildung 78 (a) ist zu erkennen, dass der Faserstoff nicht gemahlen ist. Die Fasern erscheinen intakt und unfibrilliert. Es wird deutlich, dass bis zu einer Dosiermenge von 0,4 Gew.-% noch keine homogene Bedeckung der Fasern erfolgt. Dies deckt sich mit den Untersuchungen zur Retention, da selbst bei einer Dosiermenge von 0,75 Gew.-% noch Polymer von den Fasern adsorbiert wird.

Das fluoreszenzmarkierte Polymer reichert sich zunächst an Faserkreuzungspunkten an. Ab einem Anteil von etwa 0,4 Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff, sind diese mit Polymer bedeckt und höhere Dosiermengen zeigen keine homogenere Verteilung auf der Faseroberfläche. Dies bestätigt das Ergebnis, das bei Polymergehalten von mehr als etwa 0,5 Gew.-% keine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit mehr erzielt wird.

Eine anschließende Behandlung der Papiere in der Leimpresse scheint die Verteilung des Polymers in Richtung der Faserkreuzungspunkte zu verbessern. In allen dargestellten Polymerkonzentrationen ((c), (e), (g), (i)) ist dies sichtbar. In Abbildung 79 ist dieses Phänomen schematisch dargestellt.

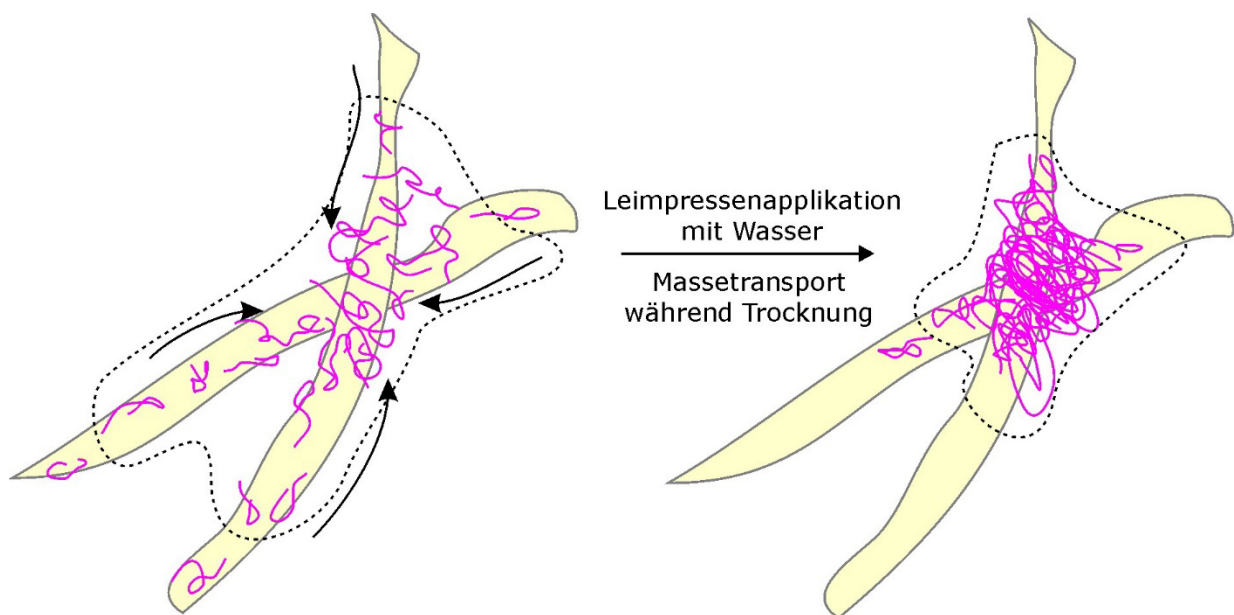


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Relokalisation des eingesetzten hydrophilen PVAm nach Leimpresenbehandlung mit Wasser; das Polymer ist pink und der Faserstoff blassgelb dargestellt.

Die Hypothese, dass eine Relokalisation des Polymers in Richtung Faserkreuzungspunkte einen positiven Beitrag zur Entwicklung der Nassfestigkeit leistet, wird dadurch unterstützt.



## 7 Einsatz von photoreaktiven Polymeren auf einer Pilotpapiermaschine

Die in weiten Teilen der bisherigen Arbeit sehr positiven Ergebnisse für eine Umsetzung der Photo-Vernetzung von Polymeren in Papier, ist Grund für einen Upscale der Anwendung des photoreaktiven P(VAm-BP(0,8)) auf die Versuchspapiermaschine an der Hochschule München.

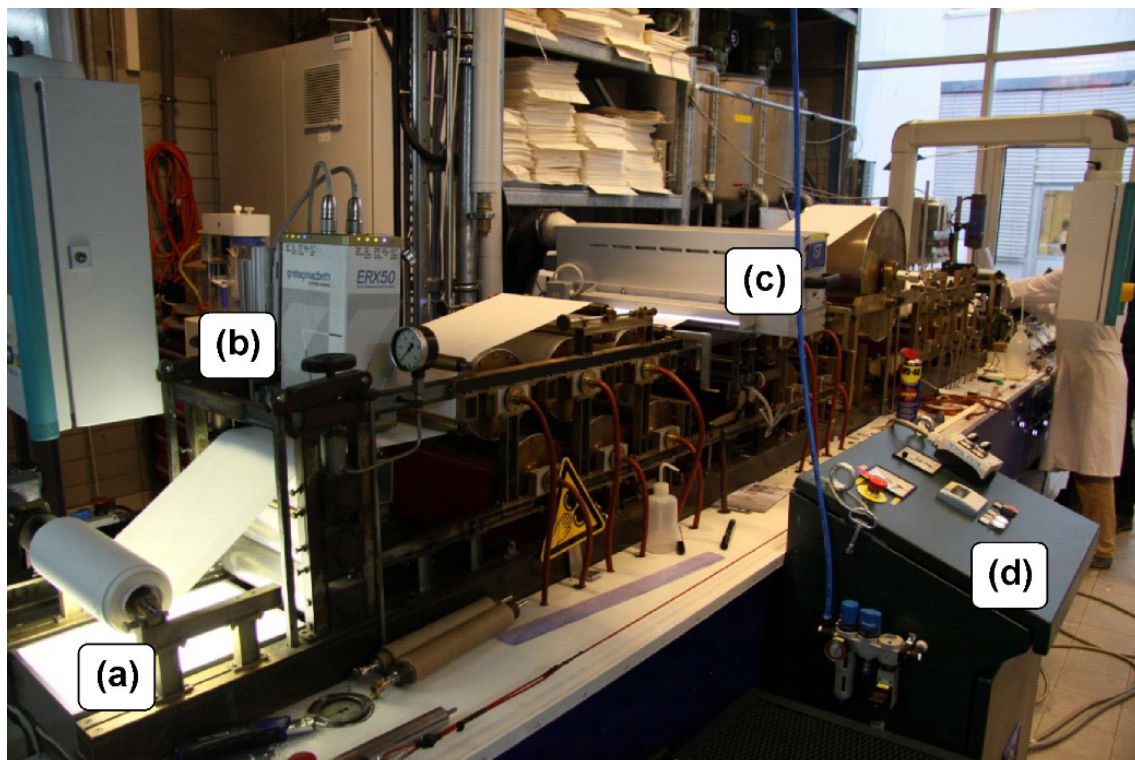


Abbildung 80: Versuchspapiermaschine der Hochschule München mit (a) Aufrollung, (b) online Farbmessgerät, (c) mobile UV-Belichtungseinheit und (d) Steuereinheit der UV-Belichtung während der Produktion von nassfestem Papier durch UV-Vernetzung des in Masse eingesetzten photoreaktiven P(VAm-BP(0,8)).

In Abbildung 80 ist eine Seitenansicht der Versuchspapiermaschine mit Blick auf die Trockenzylinder und der Aufrollung dargestellt. Es wurde eine mobile UV-Belichtungseinheit (Abbildung 80 (c)) inklusive der zugehörigen Steuereinheit (Abbildung 80 (d)) von der Firma IST METZ zur Verfügung gestellt.

Die Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine wurden in zwei Abschnitte gegliedert. Im ersten Teil wurde untersucht, inwiefern sich das Polymer im Papiermaschinenkreislauf verhält, sowie, wie sich die Nassfestigkeitsentwicklung des Papiers in halbtechnischen Maßstab verhält. Im zweiten Abschnitt wurden zusätzlich weitere Additive wie Füllstoff, Leimungsmittel und optischer Aufheller dosiert. In Tabelle 5 ist eine Übersicht der verwendeten Rohstoffe nach Versuchsteil dargestellt. Als Füllstoff

wurde ein handelsübliches grobes Calciumcarbonat (Hydrocarb 50 GU) in Pulverform verwendet. Um den Einfluss auf die Produkteigenschaften, resultierend aus den Wechselwirkungen der chemischen Additive, zu untersuchen, wurde als Leimungsmittel ein Alkylketendimer (AKD) (Eka DR 29XL) und ein Di-Sulpho optischer Aufheller (Blancophor DS) eingesetzt.

Tabelle 5: Übersicht über die bei den Versuchspapiermaschinen Untersuchungen verwendeten Rohstoffe.

	<b>Faserstoffe</b>	<b>Füllstoff</b>	<b>Polymer</b>	<b>Leimungs- mittel</b>	<b>Optischer Aufheller</b>
		Hydrocarb 50 GU	PVAm-BP (0,8)	EKA DR 29XL	Blancophor DS
<b>Versuchsteil 1</b>	80 % Eukalyptus 20 % NBSK (gemahlen auf 30°SR)	-	0 % 0,05 % 0,1 % 0,15 %	-	-
<b>Versuchsteil 2</b>	64 % Eukalyptus 16 % NBSK (gemahlen auf 30°SR)	20 %	0 % 0,05 % 0,1 %	0 % 0,1 %	0 % 0,15 % 0,3 %

### 7.1 Untersuchung zur Laufeigenschaft und inline Photo-Vernetzung bei Applikation des photoreaktiven Polymers auf der Versuchspapiermaschine

In den ersten Versuchen war es das Ziel, die prinzipielle Laufeigenschaft mit Dosierung von unterschiedlichen Konzentrationen des photoreaktiven P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff zu untersuchen. Außerdem sollte überprüft werden, ob die Photo-Vernetzung inline bei Papierherstellung umgesetzt werden kann.

Eingesetzt wurde eine Faserstoffmischung aus 80 % gebleichtem Eukalyptuszellstoff und 20 % gebleichtem Langfaserzellstoff. Der Faserstoff wurde über einen Laborkegelrefiner bei einer Stoffdichte von 1,9 % auf einen °SR von 30 gemahlen. Auf der Papiermaschine sollte die UV-Vernetzung über eine mobile UV-Belichtungseinheit mit unterschiedlichen Intensitäten untersucht werden. Die UV Belichtungseinheit wurde auf der Versuchspapiermaschine nach der ersten Trockenpartie installiert. Es wurde ein Flächengewicht von 80 +- 1 g/m<sup>2</sup> anvisiert und mit einer Toleranz von 80 +- 3 g/m<sup>2</sup> umgesetzt.

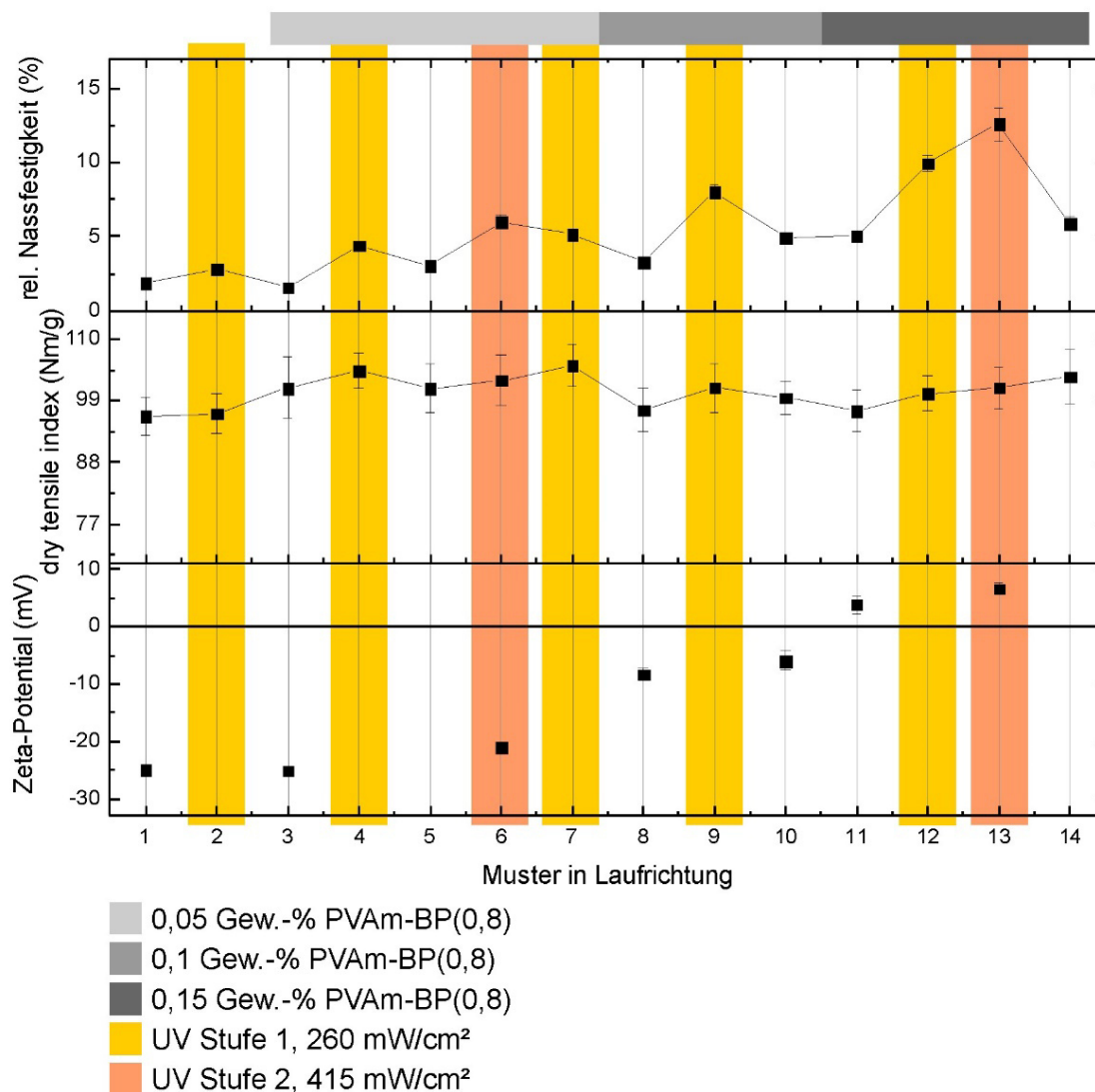


Abbildung 81: Relative Nassfestigkeit, dry tensile index sowie Zeta-Potential in Stoffauflauf der Versuchsmuster 1-14 entstanden bei VPM-Versuchsteil 1 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff.

Abbildung 81 zeigt die Parameter Zeta-Potential gemessen am Faserstoff entnommen kurz vor Stoffauflauf, Trockenfestigkeit (dry tensile index) und relative Nassfestigkeit des hergestellten Papiers über den Versuchsablauf. Die Versuchspunkte sind als Muster 1 bis 14 gekennzeichnet. Die grauen Balken verdeutlichen die Dosiermenge an photoreaktivem Polyvinylamin. Die gelben Balken sind bei den Versuchspunkten hinterlegt, bei denen die UV Belichtung auf Stufe 1 mit 260 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde. Die orangen Balken bedeuten, dass bei den jeweils markierten Versuchsmustern die UV Belichtung auf Stufe 2 mit 415 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde.

Die relative Nassfestigkeit konnte von anfangs 2 % (Muster 2) auf 5 % durch Dosierung von 0,05 Gew.-% an photoreaktivem Polymer (Muster 7) gesteigert werden. Bei einer

---

UV-Intensität der Stufe 1 sind 9 % (Muster 12) und bei Intensität der Stufe 2 sind 13 % (Muster 13) relativer Nassfestigkeit erreichbar. Die Nassfestigkeitseigenschaften werden zum einen durch die Dosiermenge des photoreaktiven Polymers und zum anderen durch die Intensität der UV-Belichtung positiv beeinflusst.

Die Dosierung von P(VAm-BP(0,8)) hat ebenso einen leicht positiven Effekt auf die Ausbildung der Trockenfestigkeit. Limitiert ist dabei die Menge an Polymer, die auf den Faserstoff aufziehen kann. Der Faserstoff selbst hat ein Zeta-Potential von -25 mV. Bei Dosierung von 0,05 Gew.-% des Polymers ändert sich das Zeta-Potential zunächst nicht signifikant. Etwa nach 1 Stunde Laufzeit (Muster 6 in Abbildung 81) steigt das Zeta-Potential auf -21 mV an. Bei Dosierung von 0,1 Gew.-% Polymer steigt das Zeta-Potential weiterhin an auf -6 mV (Muster 8 in Abbildung 81) und nach weiteren 30 Minuten Laufzeit auf -4 mV. Nach Dosierung von 0,15 Gew.-% Polymer steigt das Zeta-Potential auf +4 mV und nach weiteren 20 Minuten Laufzeit auf +6 mV an. Das Zeta-Potential liegt beim Dosiermengenwechsel von 0,1 Gew.-% auf 0,15 Gew.-% bereits um den Nullpunkt bzw. darüber.

Eine Umladung der Verhältnisse auf den Faseroberflächen findet unter den Bedingungen auf der Versuchspapiermaschine verglichen mit den bisherigen Laboruntersuchungen bei deutlich niedrigeren Polymerkonzentrationen statt. Grund hierfür ist eine gewisse Anreicherung des Additivs im Papiermaschinenkreislauf. An dieser Stelle wurde die Überdosierung deutlich und spiegelte sich in dem schlechten Laufverhalten wider. Schaumbildung am Stoffauflauf, sowie Bahnkleben in der Pressenpartie waren die Folge. Eine Veränderung der Dosierstelle von der Maschinenbütte weiter nach hinten, um die Einwirkzeit zu verlängern, hatte nur marginale Auswirkungen darauf. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass eine prinzipielle Produzierbarkeit eines nassfesten Papiers durch Photo-Vernetzung in halbtechnischem Maßstab gegeben ist.

Neben den Festigkeitseigenschaften der auf der VPM hergestellten Papiere, wurden die optischen Eigenschaften ermittelt. Die optischen Eigenschaften von Papierprodukten sind eine wichtige Eigenschaft, die je nach Anwendungsfall genau spezifiziert sind. Es wurde untersucht, wie sich die Masseapplikation des photoreaktiven Polymers auf der VPM, als auch die in unterschiedlicher Intensität aufgebrachte UV-Strahlung auf die Farbeigenschaften des Papiers auswirken. Abbildung 82 zeigt die Farbwerte L, a, b sowie die CIE Weiße über den Versuchsteil 1 mit den Musternummern 1 bis 14.

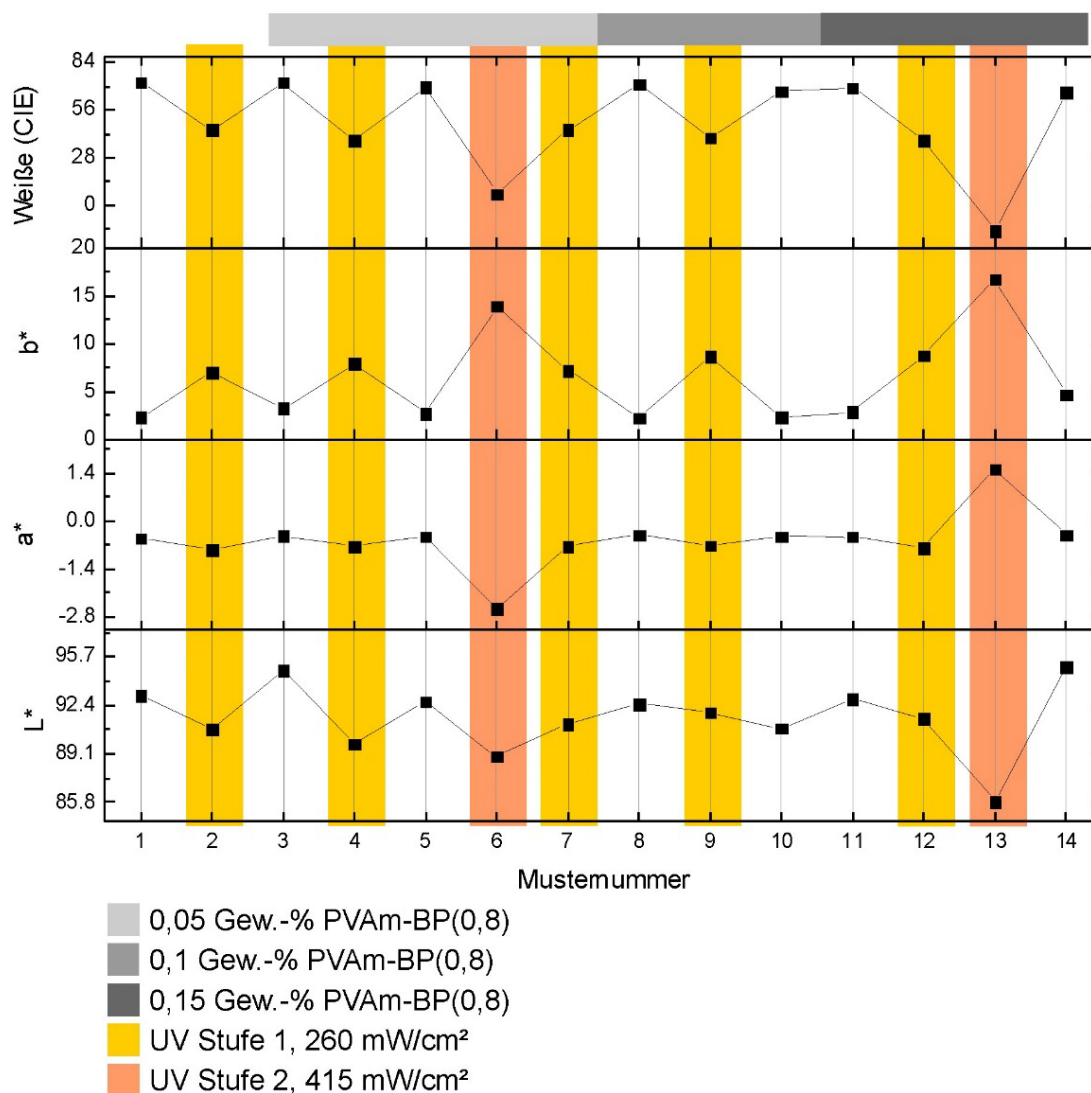


Abbildung 82: Optische Eigenschaften der Papiermuster aus Versuchspunkt 1-14 entstanden in VPM-Versuchsteil 1 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff.

Die grauen Balken verdeutlichen die Dosiermenge an photoreaktivem Polyvinylamin. Die gelben Balken sind bei den Versuchspunkten hinterlegt, bei denen die UV Belichtung auf Stufe 1 mit 260 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde. Die orangen Balken bedeuten, dass bei den jeweils markierten Versuchsmustern die UV Belichtung auf Stufe 2 mit 415 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde.

Die Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften zeigen, dass durch die UV-Bestrahlung eine deutliche Farbortverschiebung in Richtung gelb und eine leichte Farbortverschiebung in Richtung grün zu verzeichnen ist. Ein deutlicher Verlust an Weiße ist hinzunehmen. Der Verlust an Weiße wird durch die Anwesenheit des photoreaktiven



---

Polymers leicht verstärkt und liegt bei 30 bis 90 Punkten je nach Intensität der UV-Belichtungseinheit.

Berücksichtigt man die Produktionsgeschwindigkeit an der VPM von 1,8 m/min und die Breite der UV-Belichtungseinheit von 0,15 m ist eine Verweilzeit von ca. 5 s der Papierbahn unter der UV-Lampe gegeben. Aus der Verweilzeit von 5 s ergibt sich eine UV Intensität bei Stufe 1 von 1,3 J/cm<sup>2</sup> und bei Stufe 2 von ca. 2,1 J/cm<sup>2</sup>. Die Intensität der UV Bestrahlung scheint demnach deutlich überdimensioniert zu sein, um die Photo-Vernetzung im Papier zu realisieren. Nach einer Optimierung der UV Intensität in Richtung der erforderlichen 0,4 J/cm<sup>2</sup> über die Hebel Leistung der UV-Lampe, deren Breite, als auch der Produktionsgeschwindigkeit, sollte eine Farbortverschiebung und der Verlust an Weiße deutlich geringer ausfallen.

## **7.2 Einfluss von optischem Aufheller und AKD auf die Laufeigenschaft und inline Photo-Vernetzung bei Applikation des photoreaktiven Polymers auf der Versuchspapiermaschine**

Nach Verifizierung der grundsätzlichen Produzierbarkeit, sollen weitere Additive eingesetzt werden und deren Einfluss auf die Nassverfestigung durch Applikation von photoreaktivem Polymer und anschließender UV-Belichtung untersucht werden.

Abbildung 83 zeigt die Parameter Zeta-Potential gemessen am Faserstoff entnommen kurz vor Stoffauflauf, Trockenfestigkeit (dry tensile index), relative Nassfestigkeit Füllstoffanteil des hergestellten Papiers über den Versuchsablauf. Die Versuchspunkte sind als Muster 15 bis 36 gekennzeichnet. Die grauen Balken verdeutlichen die Dosiermenge an photoreaktivem Polyvinylamin. Die gelben Balken sind bei den Versuchspunkten hinterlegt, bei denen die UV Belichtung auf Stufe 1 mit 310 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde. Die orangen Balken bedeuten, dass bei den jeweils markierten Versuchsmustern die UV Belichtung auf Stufe 2 mit 500 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde. Die grünen Balken zeigen die Versuchsmuster, bei denen optischer Aufheller dosiert wurde. Die blauen Balken markieren die Versuchsmuster, bei denen AKD dosiert wurde. Eingesetzt wurde erneut eine Faserstoffmischung aus 80 % gebleichtem Eukalyptuszellstoff und 20 % gebleichtem Langfaserzellstoff. Der Faserstoff wurde wieder über den Laborkegelrefiner bei einer Stoffdichte von 1,9 % auf einen °SR von 30 gemahlen. Zu der Faserstoffmischung wurden 20 Gew.-% des Calciumcarbonats in die Vorratsbütteln dosiert.

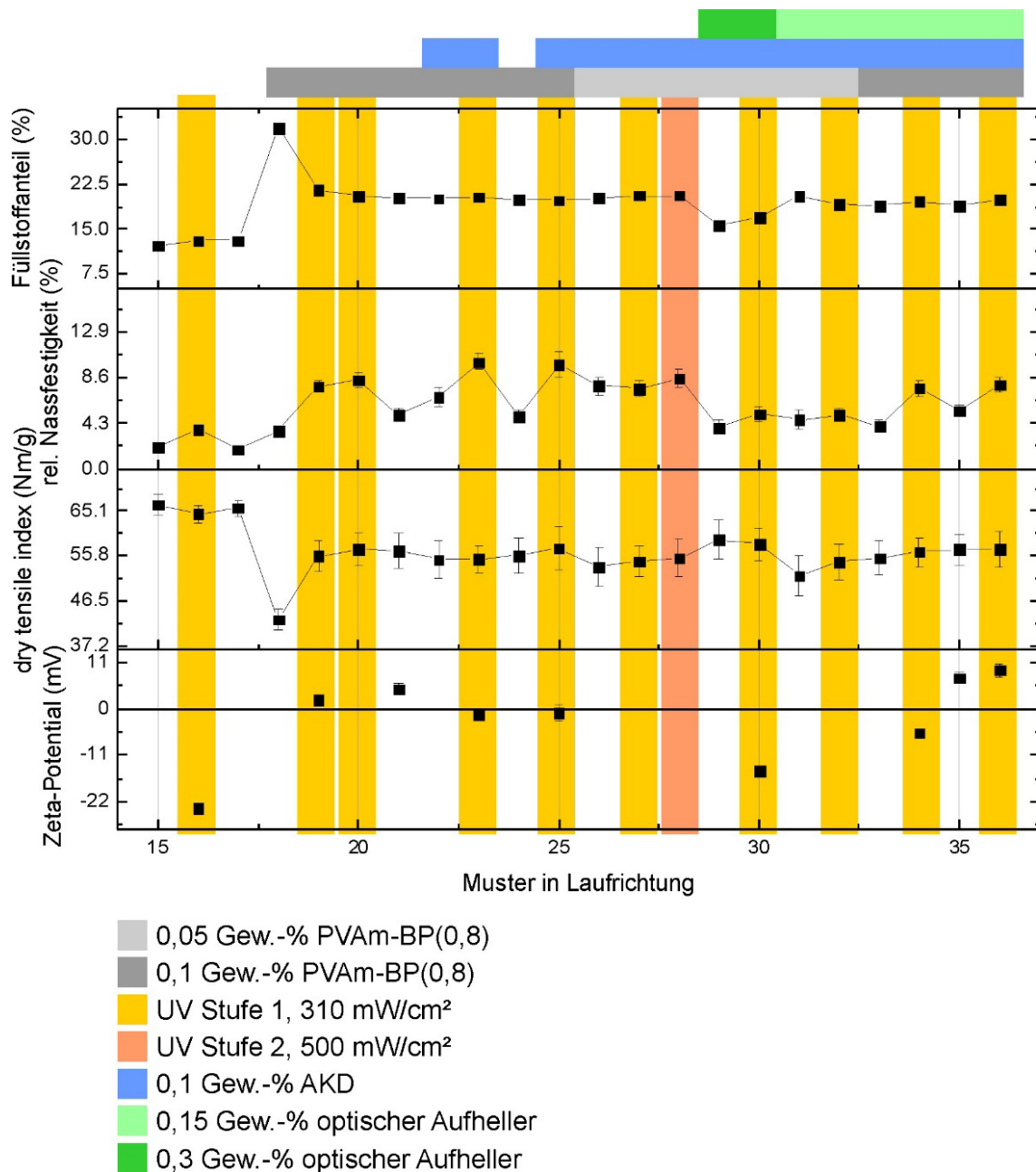


Abbildung 83: Füllstoffanteil, relative Nassfestigkeit, dry tensile strength sowie Zeta-Potential in Stoffauflauf der Versuchsmuster 15-36 entstanden in VPM-Versuchsteil 2 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Gesamtfeststoff.

Bei Versuchsmuster 29 bis 36 (Abbildung 83) werden alle zusätzlichen Additive eingesetzt. Zunächst wird AKD (gekennzeichnet mit dem blauen Balken), ein häufig eingesetztes Leimungsmittel, dosiert, dann folgt der optische Aufheller (gekennzeichnet mit dem grünen Balken).

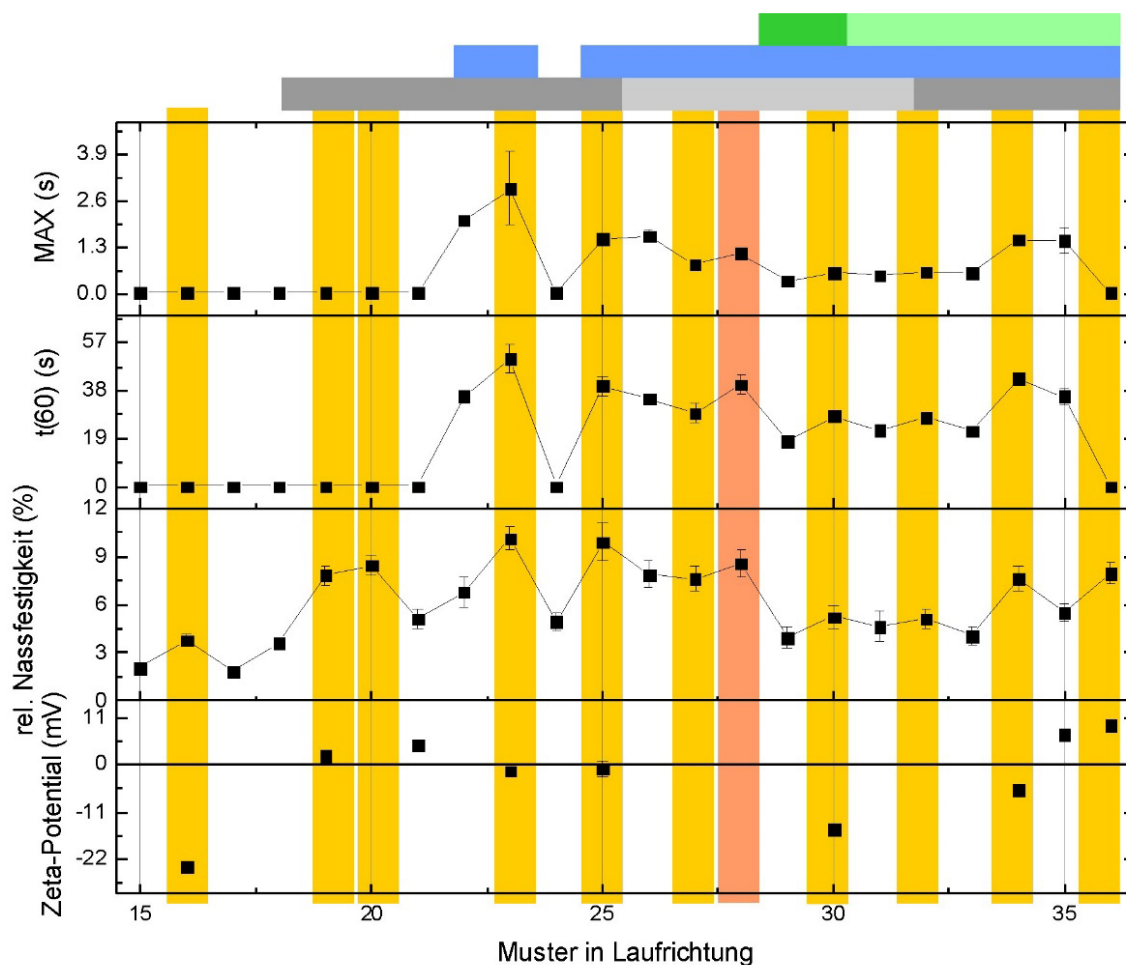
Durch Einsatz des photoreaktiven Polymers wird die Nassfestigkeit positiv beeinflusst. Ebenso ist eine Steigerung der Nassfestigkeit durch UV-Belichtung zu verzeichnen. Es werden maximale Werte der relativen Nassfestigkeit von 9 % erreicht. Da sich im

---

Stoffsystem 20 Gew.-% des Calciumcarbonates befinden, steigt bei Versuchsmuster 18 der Füllstoffgehalt im Papier von etwa 11 % auf über 30 % an. Das im Papiermaschinenkreislauf befindliche Calciumcarbonat wird schlagartig über die Dosierung des kationischen P(VAm-BP(0,8)) im Fasergefüge retentiert. Die Füllstoffretention liegt dann nach Erlangen des Prozess-Gleichgewichts ab Muster 21 bei nahezu 100 %. Dieser Sachverhalt wirkt sich direkt auf die Trockenfestigkeit des Papiers aus. Bei einem Füllstoffgehalt von 11 % (Muster 15 – 17) hat das Papier einen dry tensile index von etwa 66 Nm/g, dieser sinkt drastisch auf 41 Nm/g bei einem Füllstoffanteil von über 30 % (Muster 18) ab. Nach Systemstabilisierung erhält man eine Trockenfestigkeit von etwa 60 Nm/g. Das Zeta-Potential der Faserstoff/Füllstoffmischung liegt bei -23 mV, welches sich deutlich nach Dosierung von 0,1 Gew.-% des P(VAm-BP(0,8)) auf +2 mV ansteigt. In diesem Fall ist der Äquivalenzpunkt bereits bei einer Dosiermenge von 0,1 Gew.-% an P(VAm-BP(0,8)) leicht überschritten. Grund hierfür ist die berechnete Dosiermenge von 0,1 Gew.-% bezogen auf eingesetzten Gesamtfeststoff, welcher den Füllstoff inkludiert. Bezieht man die Dosiermenge auf reinen Faserstoff, so erhält man eine Dosiermenge von 0,125 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)).

Das eingesetzte Masseleimungsmittel hat keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung der Festigkeitswerte des produzierten Papiers. AKD ist somit prozesstechnisch gut verträglich mit dem Einsatz von P(VAm-BP(0,8)).

Wie bereits in Kapitel 6.7.1 bei den Untersuchungen zum optischen Aufheller diskutiert, gibt es eine störende Wirkung des hier eingesetzten Di-Sulpho Aufhellers in der Masse. Die Adsorption von P(VAm-BP(0,8)) sowie von AKD wird erschwert und resultiert in einer geringeren Nassfestigkeit (Abbildung 83 Versuchsmuster 29-36), sowie einem geringeren Leimungsgrad (Abbildung 84 Versuchsmuster 29-36) des Papiers. Für die Beurteilung des Leimungsgrads des hergestellten Papiers wurde der Max-Wert sowie der t60-Wert über Ultraschallpenetrationsmessung herangezogen. Bei Dosierung von 0,1 Gew.-% AKD steigen der Leimungsgrad des Papiers von t60 = 0 s auf t60 von über 50 s (Abbildung 84 Versuchsmuster 21 – 23) an. Bei Reduktion der Polymerdosierung erniedrigt sich der t60-Wert auf etwa 40 s. Die Polymerdosierung und der damit verbundene Einfluss auf die Nassfestigkeitswerte unterstützen die Leimungsentwicklung des Papiers. Dies ist sehr gut sichtbar bei den Versuchsmustern 30 – 33, dargestellt in Abbildung 84.



- 0,05 Gew.-% PVAm-BP(0,8)
- 0,1 Gew.-% PVAm-BP(0,8)
- UV Stufe 1, 310 mW/cm<sup>2</sup>
- UV Stufe 2, 500 mW/cm<sup>2</sup>
- 0,1 Gew.-% AKD
- 0,15 Gew.-% optischer Aufheller
- 0,3 Gew.-% optischer Aufheller

Abbildung 84: Relative Nassfestigkeit, Zeta-Potential im Stoffauflauf sowie Penetrationseigenschaften gegenüber Wasser der Versuchsmuster 15-36 entstanden in VPM-Versuchsteil 2 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Gesamtfeststoff.

Auch im zweiten Versuchsteil wurden neben den Festigkeiten die optischen Eigenschaften der Versuchsmuster analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 85 gezeigt.

Die Intensität der UV-Bestrahlung wirkt sich, im zweiten Versuchsteil reproduziert, deutlich auf den Farbort und den Weißgrad des Papiers aus. Der Weißgrad (CIE) ohne UV Anteil gemessen, sinkt bei UV-Intensität der Stufe 1 um 30 Punkte ab (Muster 15 auf 16). Bei UV-Intensität der Stufe 2 beträgt dieser Verlust 90 Punkte (Muster 26 auf 28).

Durch Einsatz des optischen Aufhellers kann der Verlust an Weiße, gemessen mit UV Anteil, sowie die Farbortverschiebung in gewisser Weise kompensiert werden. Der optische Aufheller erhöht die Weiße (CIE UV) von 84 Punkten auf knapp 100 Punkte (Muster 29). Bei UV-Bestrahlung werden dann wieder Werte im Bereich von 75 – 85 Weiße erzielt (Muster 30, 32, 34 und 36).

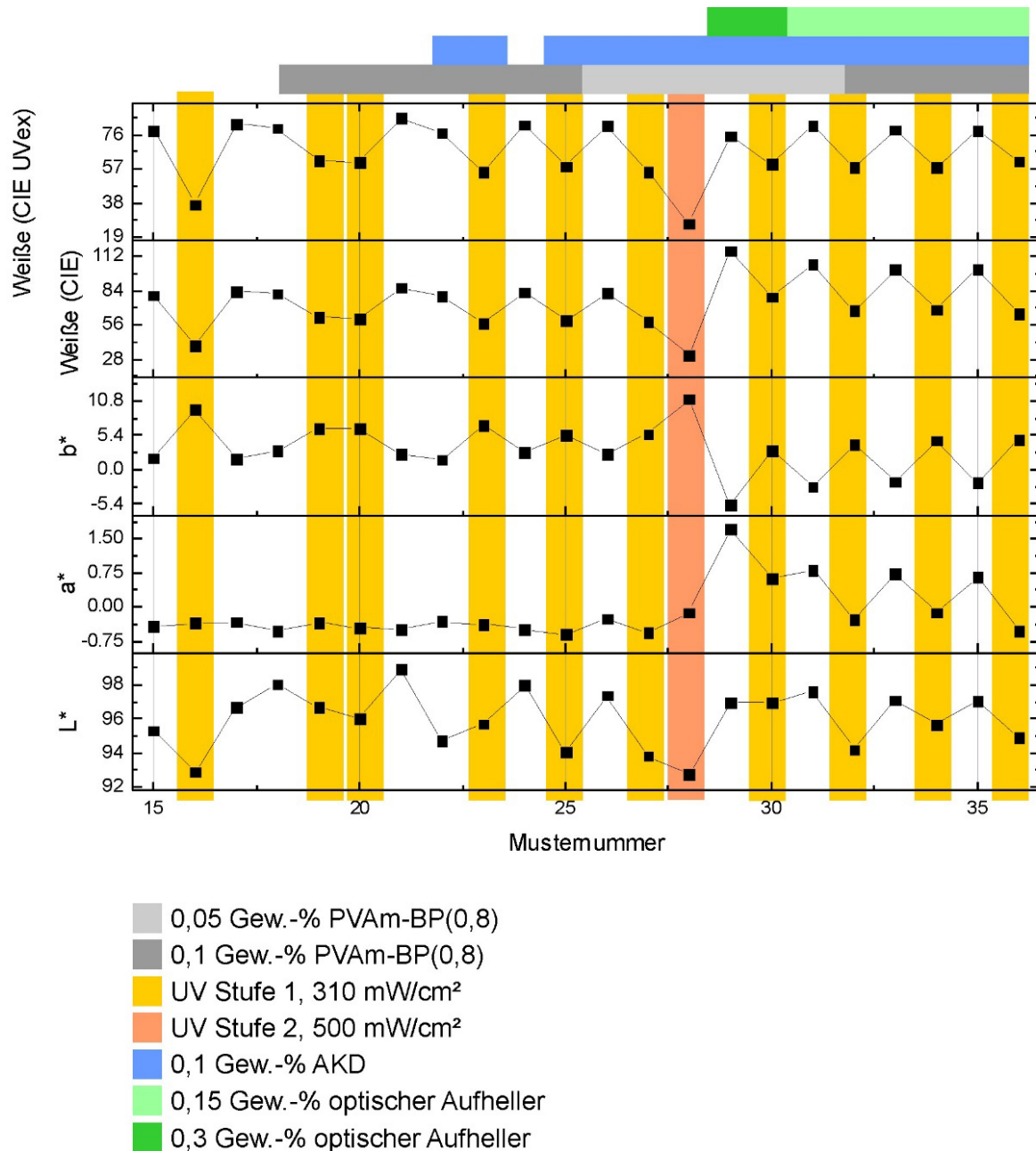


Abbildung 85: Optische Eigenschaften der Versuchsmuster 15-36 entstanden in VPM-Versuchsteil 2 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-%. bezogen auf trockenen Faserstoff.

---

Die Applikation von photoreaktiven kationischen Polymeren zur Nassverfestigung über UV-Vernetzung anhand der Maschinenversuche in halbertechnischem Maßstab, zeigen eine prinzipielle Produzierbarkeit von UV-vernetzten nassfesten Papieren. Der Einsatzort einer UV-Belichtungseinheit ist in der Theorie frei wählbar, der Trockengehalt der Papierbahn sollte jedoch größer 80 % liegen. Die UV Belichtungsintensität sollte derart angepasst werden, um die maximale Effizienz der Vernetzung im Fasergefüge bei möglichst geringem Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Papiers zu erzielen. Optische Aufheller wirken auf Grund deren anionische Ladung störend hinsichtlich der Adsorption von kationischen Additiven auf die Cellulosefasern. Der Einsatz von optischem Aufheller kann zusätzlich einen Beitrag leisten, um den Verlust des Weißgrades sowie den Shift im Farbart durch UV-Belichtung zu verringern. Eine negative Wechselwirkung von Einsatz AKD mit P(VAm-BP(0,8)) ist nicht zu erkennen. Die Füllstoffretention wird durch Einsatz des kationischen photoreaktiven Polyvinylamins effektiv unterstützt.

### **7.3 Rezyklierbarkeit von photo-vernetztem Papier**

Da die Rezyklierbarkeit bei sehr vielen Papiersorten und damit auch nassfest ausgerüsteten Papieren wie z.B. Flaschenetiketten eine wichtige Rolle spielt, ist es wichtig, die Rezyklierbarkeit der photovernetzten, mit photoreaktivem Polymer behandelten Papiere, zu untersuchen. Ausgehend von den Papierproben, die bei dem Maschinenversuch der VPM hergestellt wurden, wurde die Rezyklierbarkeit nach der PTS Methode PTS-RH 021/97 untersucht. Hierbei wurde eine Probenmenge von 50+- 1 g otro Papier in den Aufschlagbehälter überführt und mit 1,95 l 40 °C warmem Leitungswasser aufgefüllt. Die Aufschlagkonsistenz betrug demnach 2,5 % otro. Die Zerfaserungsdauer betrug 20 Minuten, was 60000 Umdrehungen entspricht. Im Anschluss wurde die Faserstoffsuspension in einem Standardverteilergerät auf ein Volumen von 10 l verdünnt. Zur Bestimmung der Zerfaserbarkeit wurden aus dem Verteilergerät 2 g otro Faserstoff entnommen und auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml verdünnt. Die Suspension mit Stoffdichte von 0,2 % wurde innerhalb 30 Sekunden in den Fraktionator eingetragen. Die Fraktionierdauer ist auf 5 Minuten festgelegt. Das Augenmerk dabei galt vor allem dem Rückstand nach Fraktionierung über die 0,7 mm Lochplatte. Der Rückstand auf der Lochplatte wurde verlustfrei in einen Behälter gespült und die otro Masse des Rückstandes nach Entwässerung über einen Büchnertrichter und anschließender Trocknung bei 105 °C ermittelt. Als Variablen beim Aufschlagen im Desintegrator wurden neben der beschriebenen Standardmethode, eine bei



Desintegration erhöhte Temperatur, ein alkalischer pH, ein saurer pH und eine Erhöhung der Zerfaserungszeit angewendet. In Tabelle 6 sind die Parameter pH-Wert, Temperatur bei Zerfaserung sowie die Anzahl der Umdrehungen bei Zerfaserung, welche in der Untersuchung durchgeführt wurden, aufgezeigt.

Tabelle 6: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Rezyklierbarkeit an photo-vernetztem Papier.

	<b>Vergleich</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
<b>Muster</b>	Recycling-Kopierpapier	VPM Muster mit 0,1 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)) und anschließender UV-Belichtung online			
<b>pH</b>	7,1	7,7	11,5	2,2	12
<b>Temperatur (°C)</b>	40	40	39	40	59
<b>Umdrehungen (1/s)</b>	60000	60000	60000	60000	120000

Als Vergleich wurde ein Standard Recycling-Kopierpapier mit in die Untersuchung aufgenommen. Muster a wurde genau wie das Vergleichsmuster bei den Standardbedingungen desintegriert. Bei Muster b und c wurde der pH-Wert bei Zerfaserung einmal auf 11,5 (Muster b) und einmal auf 2,2 (Muster c) eingestellt. Bei Muster d wurde zusätzlich zur Einstellung des pH-Wertes auf 12 die Zerfaserungszeit verdoppelt.

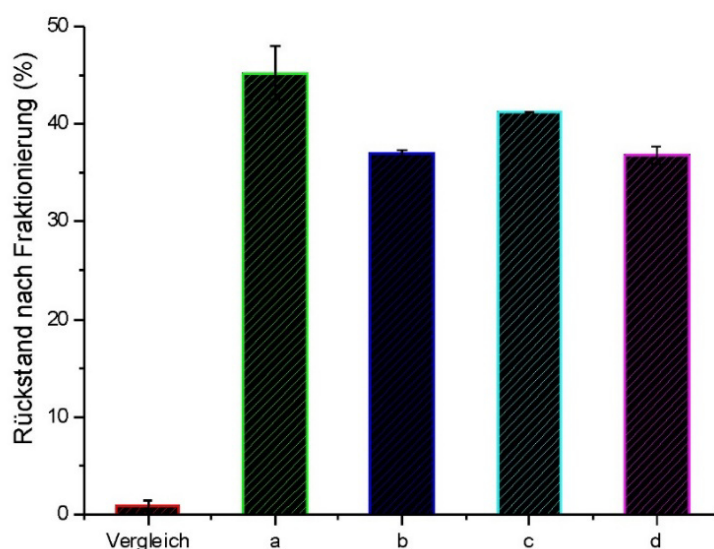


Abbildung 86: Rückstand nach Fraktionierung über die 0,7 mm Lochplatte prozentual bezogen auf die eingewogene Menge an photo-vernetztem Papier.



---

In Abbildung 86 sind die Rückstände nach Fraktionierung in % bezogen auf eingesetzte Menge an Papier dargestellt. Als Referenz wurde Recycling-Kopierpapier herangezogen, das einen Rückstand von unter 1 % nach Desintegration und Fraktionierung bei Standardbedingungen von 40 °C und neutralem pH-Wert aufweist.

Das mit PVAm-BP(0,8) auf der Versuchspapiermaschine nassfest ausgerüstete Papier besitzt eine relative Nassfestigkeit von 10 %. Unter Standardbedingungen kann hierbei ein Rückstand von 45,2 % nach Fraktionierung verzeichnet werden. Bei alkalischen Bedingungen kann der Rückstand auf 36,9 % reduziert werden. Bei sauren Bedingungen zur Desintegration und anschließender Fraktionierung wird ein leicht schlechteres Ergebnis von 41,2 % erreicht. Der rechte Balken verdeutlicht den Rückstand nach Fraktionierung bei Desintegration bei 59 °C, pH 12 sowie einer Verdoppelung der Desintegrationszeit. Es ist keine weitere Verbesserung der Rezyklierbarkeit unter diesen Laborbedingungen zu erkennen. Papiere, die einen Rückstand nach Bewertung der Rezyklierbarkeit zwischen 20 und 50 % aufweisen werden als rezyklierbar, aber hinsichtlich der Produktgestaltung verbesserungswürdig deklariert. Die Bewertung als rezyklierbar erhalten Papiere, dessen Rückstand nach Zerfaserungsprozess < 20 % liegt. Grundsätzlich sind alle permanent nassfesten Papiere deutlich schwieriger zu rezyklieren. Im Laufe der Rezyklierung müssen die kovalenten Bindungen, die bei der Vernetzung entstanden sind und zur Nassverfestigung des Papiers führen, mit möglichst wenig zusätzlichem Aufwand gespalten werden. Die in den photo-vernetzten Papieren am einfachsten zu spaltenden Bindungen stellen die Amidbindungen dar, über die das 4-Carboxybenzophenon mit dem Polymerbackbone gebunden ist. Die mechanische Energie ist im Falle des Labordesintegrators zu gering. Da es in den photo-vernetzten Papieren jedoch genügend relativ leicht spaltbare Amidgruppen gibt, sollte das mit photoreaktiven Polymeren nassverfestigte Papier nach Einbringen von ausreichender mechanischer Energie und ausreichender Einwirkzeit in alkalischem Milieu rezyklierbar sein.

---

## 8 Zusammenfassung

---

Papier gilt weltweit durch seine Jahrtausende lange Historie als Kulturgut. Angefangen mit der Revolutionierung der Bildung, die im 15. Jahrhundert erst durch das in größerer Auflage mögliche Bedrucken des Stoffes in Gang gesetzt wurde, werden heute eine Vielzahl an Papiersorten in hochtechnologischen industriellen Prozessen hergestellt. Die kommerzielle Papierherstellung sucht nach wie vor auf der einen Seite nach technologischen und prozesstechnischen Optimierungen, um das Papier im weltweiten Preisdruck und dem Wandel hin zur Digitalisierung möglichst attraktiv auf den Markt und an den Kunden weiter zu geben. Auf der anderen Seite herrschen der Druck und das Bestreben den Horizont zu erweitern und nach neuen innovativen faserbasierenden Produkten zu suchen, um neue Märkte zu erschließen.

Neben den sogenannten Massenpapieren wie dem Zeitungsdruckpapier, Magazinpapieren oder Verpackungspapieren gibt es immer mehr neue hochkomplexe Spezialpapiere mit neuen Funktionen. Zu diesen Spezialpapieren zählen z.B. Inkjet-Dekorpapiere, mit bedruckter Elektronik funktionalisierte Vliestapeten oder auf Grund der Kapillarität des Fasergefüges eingesetzte medizinische Diagnostik-Patches. Zwischen diesen beiden Segmenten liegt eine ungeheure Vielfalt an Papiersorten. Von den kommerziell hergestellten Papiersorten gibt es eine Vielzahl an Papierprodukten die nassfest ausgerüstet werden. Umgesetzt wird diese Funktionalisierung der Papierprodukte durch eine Nassverfestigung, wobei heute thermisch vernetzbare Additive in der Masse oder über die Oberfläche appliziert werden und im Laufe des Papiertrocknungsprozesses im Fasergefüge intra- und intermolekular vernetzen. Zu den nassfesten Papieren zählen unter anderem nassfester Liner, Sack- und Tütenpapiere, Papiertragetaschen, Dekorpapiere, Schleifrohpapiere, Tapetenpapiere, Etikettenpapiere, Einwickelpapiere für benetzende Lebensmittel, Plakatpapiere, Dokumentenpapiere, Banknotenpapiere, Filtermedien auf Papierbasis, Toilettenpapier bzw. im allgemeinen der gesamte Bereich der Hygienepapiere. Die heute konventionell eingesetzten Nassfestmittel weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen bzw. Optimierungsbedarf auf.

Die vorliegende Arbeit widmet sich einer alternativen Route zur Nassverfestigung, um sowohl energetische, umweltrelevante sowie prozesstechnische Punkte zu adressieren und zu optimieren. Ziel dieser Arbeit war es, hydrophile Polymere, die eine Benzophenonfunktionalität tragen, welche über eine UV-Belichtung inter- und intramolekular vernetzen, als neue innovative Nassfestmittel bei der Papierherstellung in Labormaßstab, sowie in halbtechnischen Maßstab einzusetzen. Dabei stand im Fokus ein

---

fundamentales und umfangreiches Verständnis über die Applikation und Vernetzung der photoreaktiven Polymere zu erlangen. Hierzu wurden zum einen ungeladene Modell-Copolymere auf Basis der Monomeren Dimethylacrylamid und 4-Benzoylphenyl-2-Methacrylat mit unterschiedlichen molaren Anteilen der photoreaktiven Gruppe Benzophenon synthetisiert. Um die photoreaktiven Polymere auch in der Masse anwenden zu können wurde eine Strategie entwickelt, um ein in der Papiertechnologie bereits eingesetztes Polyvinylamin polymeranalog mit einem Benzophenon tragenden Aktivester zu funktionalisieren.

Die ersten Ergebnisse dieses neuen, innovativen Ansatzes zur Nassverfestigung von Papier zeigten, dass eine Nassverfestigung von Modellpapieren über Oberflächenapplikation des ungeladenen P(DMAA-co-MABP(x)) durch Vernetzung bei 254 oder 365 nm Wellenlänge erfolgreich umgesetzt werden kann. Die Modellpapiere bestanden aus 80 % gebleichtem Eukalyptus- und 20 % gebleichtem Kiefern-sulfatzellstoff. Referenzexperimente die mit dem analogen Homopolymer P(DMAA) durchgeführt wurden, zeigten keinerlei Einfluss auf die Nassfestigkeit der Papierprodukte. Ebenso konnte kein Einfluss auf die Leimungseigenschaften des Papiers festgestellt werden. Eine Steigerung der Nassfestigkeit auf Grund der Erhöhung der Leimung kann somit ausgeschlossen werden. Bei Applikation von 1 Gew.-% des P(DMAA-co-MABP(x)) bezogen auf trockene Faser und anschließender UV-Belichtung ist eine Steigerung der Nassfestigkeit von 700 % zu verzeichnen. Dabei spielt es keine Rolle wie hoch der molare Anteil an photoreaktiver Gruppen im Polymer im Bereich zwischen 0,5 mol% bis 2 mol% ist. Dieser Bereich wurde gewählt, da die photoreaktive Gruppe hydrophobe Eigenschaften besitzt und es notwendig ist, dass das als Papieradditiv eingesetzte Polymer eine gute Wasserlöslichkeit (Hydrophilie) aufweist. Es war kein signifikanter Effekt auf die resultierende Trockenfestigkeit des Papiers zu verzeichnen. Die Intensität der UV- Belichtung, welche die Anregung der photoreaktiven Gruppe und dadurch die Vernetzung im Fasergefüge bestimmt, stellte einen wichtigen Parameter zur Nassverfestigung dar. Bereits eine UV-Belichtung bei 0,005 J/cm<sup>2</sup> bei 254 nm, was einer Belichtungszeit von etwa 13 Sekunden in der verfügbaren UV-Belichtungskammer bedeutet, war ausreichend, um eine Steigerung der Nassfestigkeit von 400 % zu erzielen. Sogar eine Vernetzung unter Tageslicht führte zu einer Nassverfestigung der Papiere im äquivalenten Bereich zur Belichtung in der UV-Kammer. Die in geschlossenen Räumen vorhandenen langwelligen UV-Strahlen (380 – 315 nm) sind also ausreichend, um die photoreaktiven Gruppen im Polymer anzuregen und eine Vernetzung innerhalb des Fasergefüges zu induzieren. Für bestimmte Produkte, die nicht direkt nach dem

---

Herstellungsprozess eine Nassfestigkeit aufweisen müssen, könnte dies eine Möglichkeit zu erheblichen Energieeinsparungen sein.

Neben der Intensität der Belichtung ist die Konzentration an photoreaktivem Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff ein wichtiger Parameter, der die resultierende Nassfestigkeit steuerbar macht. Bis zu einem Anteil von 1,2 Gew.-% an Polymer steigt die Nassfestigkeit kontinuierlich bis zu einem Wert von 0,7 kN/m, was etwa 14 % relativer Nassfestigkeit entspricht, an. Oberhalb dieser Konzentration flacht der Anstieg ab und es wird ein Maximum erreicht. Grundsätzlich kann eine weitere Steigerung der Nassfestigkeit entweder über eine Erhöhung der Konzentration der wässrigen Lösung in der Leimpresse oder über eine Mehrfachbeschichtung erzielt werden. Dabei ist die Probenkonzentration auf Grund der Viskositätssteigerung limitiert. Die Mehrfachbeschichtung ist in Labormaßstab zwar umsetzbar, jedoch in industriellem Maßstab impraktikabel. Die Applikation des Modellpolymers P(DMAA-co-MABP(x)) zeigte in einer Vergleichsuntersuchung mit einem kommerziellem PAAE eine fast gleichwertige Nassfestigkeitssteigerung.

Um dem Ziel einer industriellen Anwendung und weiterer fundamentaler Untersuchungen hinsichtlich der Einflussparameter auf die Nassverfestigung durch UV-Belichtung näher zu kommen, sollte ein photoreaktives kationisches Polymer entwickelt werden, das durch Oberflächenapplikation und Masseapplikation eingesetzt werden kann. Dabei wurde zunächst ein photoreaktives Polymer entwickelt, das die photoreaktive Gruppe Benzophenon kovalent trägt, und welches auf dem bereits in der Papiertechnologie eingesetzten Polyvinylamin (PVAm) basiert. PVAm wird als Trocken- und moderates Nassfestmittel in einer Vielzahl an Papierprodukten eingesetzt. Daneben hat es positive Eigenschaften auf die Retention sowie auf die Fixierung von anionischen Störstoffen im Prozesskreislauf. Über die Herstellung eines N-Hydroxysuccinimidaktivesters von 4-Carboxybenzophenon und anschließender polymeranaloger Umsetzung des kommerziellen PVAm über Amidierung der vorhandenen primären Amingruppen, konnte das photoreaktive PVAm hergestellt werden. Es zeigte sich, dass bei den angewandten milden Reaktionsbedingungen Grenzen hinsichtlich der Effektivität der Umsetzung der primären Amingruppen bestanden. Ein P(VFA-co-VAm) von einem Hydrolysegrad von 60 % konnte mit etwa 0,8 mol% photoreaktiver Gruppen funktionalisiert werden, wohingegen ein P(VFA-co-VAm) mit einem Hydrolysegrad von 40 % unter gleichen Reaktionsbedingungen nur mit etwa 0,3 mol% funktionalisiert werden konnte.

---

Das photoreaktive PVAm-BP(0,8) konnte sowohl über die Oberfläche als auch in der Masse eingesetzt werden. Es zeigte sich, dass das Polymer bereits ohne UV-Belichtung einen Effekt auf die Trocken- und Nassfestigkeit hat. Über Oberflächenapplikation von etwa 1 Gew.-% des PVAm-BP(0,8) konnte eine zusätzliche Steigerung der Nassfestigkeit nach UV-Vernetzung von 40 % mit einer resultierenden relativen Nassfestigkeit von 18 % erreicht werden. Bei Masseapplikation wurde deutlich, dass die Ladungsdichte des Polymers und das Zeta-Potential des eingesetzten Faserstoffes ausschlaggebend sind für die Menge an Polymer, die im Fasergefüge retentiert werden. Eine Steigerung der Nassfestigkeit von 0,25 kN/m auf 0,8 kN/m nach UV-Belichtung wurde bis zu einer Dosiermenge von 0,75 Gew.-% des Polymers erzielt, wohingegen sich das Zeta-Potential bereits im deutlich positiven Bereich befand. Anhand der Messungen zum Zeta-Potential und der Titration des Filtrates nach Polymerdosierung wurde deutlich, dass eine optimale Dosiermenge im Bereich von 0,25 – 0,5 Gew.-% liegt.

Wurde das Polymer in der Masse vor Blattbildung dosiert, erhielt man unbelichtet 0,28 kN/m und schließlich nach Belichtung einen Wert von 0,7 kN/m. Die Effektivität des eingesetzten Polymers ist bei Masseinsatz demnach verglichen mit der Oberflächenapplikation deutlich höher. Grund hierfür ist vermutlich die vor Blattbildung erfolgte Adsorption der Polymere an die Faseroberfläche und eine bei Blattbildung deutlich effektivere Anordnung bzw. Lokalisation des Polymers an den Faserkreuzungspunkten. Den festigkeitsbedingten Schwachstellen im Fasergefüge kann so durch den Einsatz des Polymers und anschließender UV induzierten Vernetzung effektiver entgegengewirkt werden. Anhand dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass neben den Faktoren Polymerkonzentration im Fasergefüge und der Belichtungsintensität die örtliche Lage im Fasernetzwerk eine sehr wichtige Rolle bei der Effizienz der Nassverfestigung über photoreaktive Polymeradditive spielt. Diese Vermutung konnte über die Quantifizierung der tatsächlichen Retention des Polymers über UV-vis Spektroskopie des Siebwassers nach Blattbildung bei Einsatz des fluoreszenzmarkierten PVAm und der Raman- sowie Fluoreszenz-mikroskopischen Untersuchungen der hergestellten Laborblätter bestätigt werden. Über eine zusätzliche nachträgliche Leimpresenbehandlung mit Wasser und anschließender Trocknung führt dies zum Anlösen und einer Mobilisierung der im Blattgefüge vorhandenen Polymere und durch die Trocknung zu einer effizienteren Neuorientierung und Adsorption an den Faserkreuzungspunkten. Diese erfolgte Neuorientierung führt zur effizienteren Ausbildung der Nassfestigkeit nach Belichtung.

---

Grundsätzlich sind also zwei Faktoren für die Effizienz der Nassverfestigung, insofern die Belichtungsintensität ausreichend ist, verantwortlich; Zum einen die Menge an Polymer bezogen auf trockenen Faserstoff und zum anderen die örtliche Lage des Additivs im Fasergefüge.

Bei weiteren Untersuchungen zum Einfluss verschiedener weiterer Additive bzw. eines alkalischen Prozess pH-Wertes wurde deutlich, dass die Dosierung eines zusätzlichen Retentionsmittels keinerlei Auswirkung auf die Nassfestigkeitsentwicklung durch UV-induzierte Vernetzung hat. Die Anwesenheit von anionisch geladenen Substanzen, in diesem Fall eines optischen Aufhellers im System, schwächt die Ausbildung der Nassfestigkeit. Dies kann die Folge einer Komplexbildung der anionischen optischen Aufheller mit den kationischen photoreaktiven Polymeren sein, welche schließlich nicht mehr auf die Cellulosefaser adsorbieren können und sonst nicht zur Nassfestigkeitsentwicklung beitragen.

Ein alkalischer pH-Wert des Prozesswassers hat auf Grund der pH-Abhängigkeit der Ladung des Polymers einen leicht schwächenden Effekt auf die Nassfestigkeitsentwicklung. In unbelichtetem Zustand waren Reduktionen von 20 % der Nassfestigkeit und nach UV-Belichtung von 12,5 % der Nassfestigkeit verglichen mit der Papierherstellung bei neutralem pH-Bereich hinzunehmen.

Faserstoffe können sich in deren Ligningehalt (Aufschlussverfahren, gebleicht vs. ungebleicht) und deren Morphologie unterscheiden. Daraus wiederum resultieren intrinsische Festigkeitseigenschaft und Steifigkeit einzelner Fasern. Die Effizienz der Nassverfestigung bei Einsatz unterschiedlicher Faserstoffe ist ebenfalls abhängig von deren Anteil an Lignin oder anderen UV-absorbierenden Bestandteilen. Die Untersuchungen zeigten, dass gebleichte Faserstoffe effizient durch Photo-Vernetzung nassfest ausgestattet werden können. Ungebleichte Faserstoffe jedoch zeigten kaum Steigerung in der Nassfestigkeit nach Polymeraddition und UV-Belichtung.

Eine Einschränkung der Anwendung einer UV-induzierten Nassverfestigung von Papierprodukten stellte die Anwesenheit von Füllstoffen im Fasergefüge dar. Je höher der Füllstoffanteil im Papier war, desto ineffizienter wurde die UV-Vernetzung. Wobei den stärksten negativen Einfluss  $\text{TiO}_2$  hatte, gefolgt von Kaolin und einem moderaten Einfluss bei Einsatz von Calciumcarbonat. Bereits bei einem Anteil von 10 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  im Papier verringert sich die durch UV-Belichtung induzierte Steigerung der Nassfestigkeit von 120 % (ohne Füllstoffanteil) auf 30 %. Eine grundsätzliche Reduktion der Nassfesteffizienz kann durch die Adsorption des photoreaktiven Polymers auf die

---

Füllstoffoberfläche hervorgerufen werden. Schließlich steht diese Menge an Polymer einer effektiven Nassverfestigung (Co-Crosslinking an den Faserkreuzungspunkten) nicht mehr zur Verfügung.  $\text{TiO}_2$  verstärkt den negativen Einfluss durch dessen Fähigkeit UV-Licht zu absorbieren. Die Vernetzung wird dadurch gehemmt.

Die in den Laboruntersuchungen erhaltenen Ergebnisse sollten auf einen halbtechnischen Maßstab übertragen werden. Dazu konnten Maschinenversuche auf der Versuchspapiermaschine der Hochschule München mit Unterstützung der Firma IST METZ, die eine mobile UV-Belichtungseinheit zur Verfügung gestellt hat, umgesetzt werden. Die Übertragung auf die Papiermaschine gelang unter Berücksichtigung der Anpassung der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer, da sich dieses im Papiermaschinenkreislauf anreichert. Der positive Effekt auf die Füllstoffretention sowie die Wechselwirkung mit dem eingesetzten optischen Aufheller konnte reproduziert werden. Es konnte ebenso festgestellt werden, dass kein negativer Effekt auf eine zusätzliche Leimung des Papiers zu erwarten ist. Der durch UV-Belichtung hervorgerufene Shift im Farbort sowie der Verlust an Weiße konnte durch den Einsatz von optischem Aufheller verringert werden.

Da es in den photo-vernetzten Papieren leicht spaltbare Amidgruppen gibt, sollte das mit photoreaktiven Polymeren nassverfestigte Papier nach Einbringen von ausreichender mechanischer Energie und ausreichender Einwirkzeit in alkalischem Milieu rezyklierbar sein.

Die umfangreichen Untersuchungen zur Nassverfestigung von Papier über Einsatz von photoreaktivem Polymer und UV-induzierter Vernetzung haben neben fundamentalem Wissen zur Licht-induzierten Nassverfestigung von Papier, auch deren erste halbtechnische Einsatzmöglichkeit, gezeigt. Die bis jetzt herrschenden Limitierungen zur Menge an Polymer, welches auf die Fasern adsorbiert und schließlich zur Nassfestigkeit beiträgt, könnte polymerchemisch als auch über ein Duales Dosiersystem (anionische Komponente wie z.B. anionische Stärke oder CMC) weiter optimiert werden. In Anbetracht der in den Untersuchungen aufgezeigten wenigen Einschränkungen der Umsetzung (Füllstoffanteil, Ligningehalt im Faserstoff), könnte man sich vorstellen, dass z.B. permanent nassfest ausgerüstete Hygienepapiere oder nassfester Liner auf Basis von rezyklierten gebleichten Faserstoffen mittels dieser innovativen Technologie zukünftig hergestellt werden können.



## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Materialien zur Papierherstellung

Tabelle 7: Verwendete Materialien zur Papierherstellung

<b>Faserstoff</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Behandlung</b>
<b>Eukalyptus gebleicht</b>	Aracruz	Mahlung über Laborrefiner LR 40 der Firma Voith
<b>Kiefernulfat gebleicht</b>	Rosenthal	Mahlung über Laborrefiner LR 40 der Firma Voith
<b>Eukalyptus gebleicht</b>	Altri Celbi	Mahlung über Laborholländer
<b>Langfaserzellstoffmischung gebleicht (Fichtensulfat, Kiefernulfat); NBSK</b>	Billerud	Mahlung über Laborholländer
<b>Södra Birch, gebleichter Birkensulfitzellstoff</b>	Södra	Desintegration, keine Mahlung
<b>Monopol E, ungebleichter Langfaserzellstoff</b>	Mondi	Desintegration, keine Mahlung
<b>Bedrucktes Zeitungspapier</b>	Süddeutsche Zeitung	Desintegration, keine Mahlung, ohne Flotation

Tabelle 8: Verwendete Additive zur Papierherstellung

<b>Additiv</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Optischer Aufheller, Hexasulpho Typ</b>	Blankophor UWA	Blankophor
<b>Retentionsmittel PEI</b>	Polymin 540	BASF
<b>Retentionsmittel PAM</b>	Polymin SK	BASF

<b>PAAE</b>	Eka WS XO	AkzoNobel
<b>Optischer Aufheller, Disulpho-Typ</b>	Blankophor DS	Blankophor
<b>AKD</b>	Eka DR28XL	AkzoNobel
<b>P(VFA-co-VAm)</b>	Xelorex RS 1200	BASF
<b>P(VFA-co-VAm)</b>	Xelorex RS 1100	BASF

Tabelle 9: Verwendete Füllstoffe zur Papierherstellung

<b>Füllstoff</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Anatas Hombitan LW	Sachtleben
<b>Kalziniertes Kaolin</b>		Alphatex
<b>PCC</b>	Syncarb 0474 GO	Omya
<b>GCC</b>	Hydrocarb 50 GU	Omya

## 9.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 10: Verwendete Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Hersteller</b>
<b>4-Carboxybenzophenon</b>	Sigma-Aldrich
<b>Azo-bis-(Isobutyronitril) AIBN</b>	Fluka Analytical, ≥98%
<b>Chloroform</b>	Brenntag, p.a.
<b>Chloroform (deuteriert)</b>	euriso-top, 99,80% D
<b>Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O)</b>	Deutero GmbH, 99,9%
<b>Dichlormethan</b>	Biesterfeld, p.a.
<b>Diethylether</b>	Sigma-Aldrich, ≥99,5%
<b>EDC-HCl</b>	Merck, ≥ 99%
<b>Ethylacetat</b>	Biesterfeld, p.a.
<b>Isopropanol</b>	VWR Prolabo, Min. 98%
<b>Methanol</b>	BASF, ≥ 99,5%
<b>N,N-Dimethylacrylamid</b>	Sigma-Aldrich, 99%
<b>N-Hydroxysuccinimid</b>	Sigma-Aldrich

<b>RhodaminB-isothiocyanat</b>	Sigma-Aldrich
<b>Tetrahydrofuran (THF)</b>	Roth, ≥99,5%

### 9.3 Verwendete Geräte

Tabelle 11: Verwendete Geräte

<b>Gerät</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Bezeichnung</b>
<b>GPC</b>	Hewlett-Packard	Agilent 1200 Series
<b>Laborholländer</b>	Kein Hersteller identifizierbar	
<b>Laborleimpresse</b>	Mathis	
<b>Laborrefiner LR 40</b>	Voith	LR 40
<b>Mobile UV-Belichtungseinheit</b>	IST-Metz	M-45-1-MBS®-5LI- GL-ELC®
<b>NMR Spektrometer</b>	Bruker	DRX 300
<b>Rasterelektronenmikroskop</b>	Philips	XL30 FEG
<b>Statischer Materialprüfer (Zug- Dehnung)</b>	Zwick-Roell	
<b>UATR-IR Spektroskop</b>	Perkin Elmer	Spectrum One
<b>UV-Belichtungskammer</b>	Vilber	BLX 254 Bio Link, BLX 365 Bio Link
<b>UV-vis Spektroskop</b>	Varian	Cary50SCAN

### 9.4 Darstellung von P(DMAA) Homopolymer

Zur Synthese des P(DMAA) Homopolymers wurden 325 mmol (361 Äquivalente) entstabilisiertes Dimethylacrylamid und 0,9 mmol (1 Äquivalent) Azo-bis-Isobutyronitril (AIBN) in 120 ml Chloroform gelöst. Die vorliegende Lösung wurde an der Schlenk Line über Freeze-Pump-Thaw vier Mal entgast. Die Polymerisationszeit betrug 30 Minuten bei 65 °C und wurde dann mit Hilfe von flüssigem Stickstoff abgebrochen. Dabei trübte sich die Lösung ein. Zur Aufarbeitung wurden drei Zyklen der Fällung in Diethylether und erneuten Lösen in Chloroform durchgeführt. Das Polymer wurde schließlich in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Die Molmasse sowie die chemische Identität wurden über GPC und <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ermittelt.

## 9.5 Darstellung von P(DMAA-co-MABP(x))

Zur Synthese der Copolymere aus Dimethylacrylamid und Benzoylphenylmethacrylat in den drei verschiedenen Zusammensetzungen mit 0,5, 1 und 2 mol% an MABP wurden unterschiedliche Verhältnisse an Monomer eingesetzt. Das Monomer MABP wurde aus der Herstellung von Martina Ewald (TU Darmstadt) verwendet.

Tabelle 12: Berechnung zum Einsatz der Monomere DMAA sowie MABP und des Initiators AIBN zur Umsetzung der freien radikalischen Polymerisation in Lösung mit unterschiedlichen molaren Anteilen an MABP

	<b>n (DMAA)</b>	<b>n(MABP)</b>	<b>n (AIBN)</b>
<b>P(DMAA-co-MABP(0,5mol%))</b>	79,1 mmol	0,9 mmol	0,16 mmol
<b>P(DMAA-co-MABP(1mol%))</b>	79,2 mmol	0,8 mmol	0,16 mmol
<b>P(DMAA-co-MABP(2mol%))</b>	79,4 mmol	1,6 mmol	0,16 mmol

Die Menge MABP wurde in 48 ml Ethylacetat gelöst, anschließend das Monomer DMAA hinzugegeben und das separat in 2 ml Ethylacetat gelöste AIBN zuletzt hinzugegeben. Die vorliegende Lösung wurde an der Schlenk Line über Freeze-Pump-Thaw vier Mal entgast. Die Polymerisationszeit betrug 21 Stunden bei 60 °C und wurde dann mit Hilfe von flüssigem Stickstoff abgebrochen. Zur Aufarbeitung wurden zunächst in Diethylether gefällt und weitere zwei Zyklen mit Wiederlösen in Aceton durchgeführt. Das Polymer wurde schließlich in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Die Molmasse sowie die chemische Identität wurden über GPC und <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ermittelt. Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Charakterisierung der Molekulargewichte der hergestellten auf P(DMAA) basierenden Polymere.

Tabelle 13: Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der hergestellten photoreaktiven Copolymere auf Basis Poly(dimethylacrylamid)

	<b>Mw in g/mol</b>	<b>Mn in g/mol</b>	<b>PDI</b>
<b>P(DMAA-co-MABP(2mol%))</b>	590.000	250.000	2,4
<b>P(DMAA-co-MABP(2mol%))</b>	830.000	300.000	2,7

<b>P(DMAA-co-MABP(1mol%))</b>	580.000	220.000	2,7
<b>P(DMAA-co-MABP(1mol%))</b>	700.000	260.000	2,8
<b>P(DMAA-co-MABP(0,5mol%))</b>	510.000	170.000	3,1
<b>P(DMAA-co-MABP(1mol%))</b>	650.000	260.000	2,5
<b>P(DMAA-co-MABP(1mol%))</b>	400.000	110.000	3,7
<b>P(DMAA)</b>	360.000	160.000	2,2

## 9.6 Darstellung von NHS-BP und P(VFA-co-VAM(BP))

Zur Herstellung des Benzophenon Aktivesters wird 4-Carboxybenzophenon in einer Mischung von Dichlormethan (DCM) und Methanol (MeOH) im Verhältnis 9:1 gelöst. 1,1 eq. N-Hydroxysuccinimid und 1,1 eq. Hydrochlorid von 1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)Carbodiimid (EDC-HCl) werden anschließend hinzugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt und per Dünnschichtchromatographie festgestellt, ob die Reaktion beendet ist. Nach Ende der Reaktion wird mit DCM weiter verdünnt und mit gesättigter Salzlösung (NaCl) gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gesäubert und das Reinprodukt hat einen Retentionsfaktor von 0,36 ( $R_f = 0,36$ ). Der Reinigungsprozess wird kontrolliert durch die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der einzelnen erhaltenen Fraktionen.

Zur Berechnung der Massen der eingesetzten Substanzen zur polymeranalogen Umsetzung des handelsüblichen P(VFA-co-VAm) mit dem hergestellten Benzophenon-Aktivester (NHS-BP) wird hier eine Beispielrechnung dargelegt:

Xelorex RS 1200 (Hydrolysegrad von etwa 60 % und 400.000 g/mol) soll etwa 0,8 mol% BP tragen.

Bei der Annahme von einem Hydrolysegrad von 100 % und einem Molekulargewicht von etwa 400.000 g/mol und einem Molekulargewicht der Wiederholungseinheit von 43,07 g/mol ergibt sich eine ungefähre Kettenlänge von 9302.

Tabelle 14: Berechnung zum Einsatz von NHS-BP bezogen auf die Masse des kommerziellen PVAm (Xelorex RS 1200)

<b>m PVAm</b>	<b>n Vinyleinheiten</b>	<b>n NHS-BP (0,8%)</b>	<b>m NHS-BP</b>
<b>1 g</b>	0,0232 mol	0,0001857 mol	0,059995 g
<b>24 g</b>	0,5572 mol	0,0044579 mol	1,439889 g

Die Berechnung des Einsatzes von NHS-BP erfolgt über die eingesetzte Masse an Polymer ohne Berücksichtigung der Kettenlänge.

24 g PVAm werden in einem 1000 ml Rundkolben in 400 ml deionisierten Wasser gelöst. ( $c = 2,4 \%$ ).

Bei Einsatz von Reinprodukt von NHS-BP werden 1,44 g NHS-BP in 89 ml THF in einem 250 ml Rundkolben parallel gelöst. Bei Einsatz von nicht aufgereinigtem Rohprodukt wird dementsprechend verhältnismäßig mehr Substanz dosiert.

Die Lösung des Aktivesters wird anschließend unter Rühren in die Lösung des Polymers dosiert. Eine Trübung tritt auf. Unter Lichtausschluss wird etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die heterogene Mischung sollte bei Reaktionsende klar sein und wird ohne weitere Behandlung in Isopropanol (IPA) ausgefällt. Das Verhältnis von Polymer zu IPA beträgt 1:100. Jeweils 10 ml der Polymerlösung werden mittels Tropftrichter in 1000 ml IPA unter Rühren ausgefällt. Man erhält eine klebrige weiße Substanz die kurz abgenutscht wird und anschließend erneut in einem 500 ml Rundkolben in Wasser gelöst wird. 100 ml ausgefällt (10 „Portionen“) werden in 300 ml Wasser erneut gelöst. Das ausgefällte und erneut gelöste Polymer wird mindestens 7 Tage gefriergetrocknet. Anschließend kann über  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie die Charakterisierung erfolgen. Man erhält eine finale Auswaage von etwa 15 g funktionalisiertem Polymer, was einer Ausbeute von etwa 60 % entspricht.

## 9.7 Synthese von P(VFA-co-VAmRhB)

Zur Funktionalisierung des kommerziellen P(VFA-co-VAm) (Xelorex RS 1100) mit einem ungefähren Hydrolysegrad von 40 % und einem Molekulargewicht von 400.000 g/mol mit RhodaminB-Isothiocyant (RhB-Isothiocyant), werden zunächst 0,214 g des RhB-Isothiocyant in 12,6 ml THF gelöst. Parallel dazu werden 3 g des Polymers in 50 ml destilliertem Wasser in einem 100 ml Rundkolben gelöst.

Tabelle 15: Berechnung zum Einsatz von RhB-Isothiocyanat bezogen auf die Masse des kommerziellen PVAm (Xelorex RS 1100)

<b>m PVAm</b>	<b>n Vinyleinheiten</b>	<b>m RhB-Isothiocyanat</b>	<b>n RhB-Isothiocyanat</b>
<b>3 g</b>	0,07 mol	0,214 g	0,4 mmol

Sobald beide Substanzen vollständig gelöst vorliegen, wird das gelöste RhB-Isothiocyanat zur Polymerlösung gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Polymer in der 100fachen Menge Isopropanol ausgefällt, erneut in destilliertem Wasser gelöst und das Ausfällen wiederholt. Nach zweimaligem Ausfällen wird das Polymer in deionisiertem Wasser gelöst und diese Lösung in einem 100 ml Rundkolben über flüssigem Stickstoff eingefroren. Die in dem Rundkolben eingefrorene wässrige Polymerlösung wird im Anschluss 7 Tage gefriergetrocknet. In dem vorliegenden einmal durchgeführten Reaktionsansatz wurde eine Auswaage von 1,9 g, was einer Ausbeute von knapp 60 % entspricht, erzielt.

## 9.8 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Messungen wurden von Heike Herbert (AK Biesalski, TU Darmstadt) durchgeführt. Für die Messungen wurden ein Hewlett-Packard Agilent 1200 Series GPC verwendet, das mit zwei in Serie geschalteten Säulen (PSS GRAM / 5 / 10  $\mu$  Vorsäule und PSS GRAM /1000 / 10  $\mu$  / 8x300 mm) und einem Brechungsindexdetektor (RID) ausgerüstet war. Die Messungen der DMAA- und basierten Polymere wurden mit 3 g/l LiCl in DMF als mobile Phase mit einer Flussrate von 0.5 ml/min durchgeführt. Die Messungen wurden bei 35 °C Säulentemperatur durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit P(MMA) Standards (Ready Cal-Kit von PSS GmbH).

## 9.9 UV-vis Spektroskopie

Die UV-vis-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Varian Cary50SCAN UV-vis-Spektrometer durchgeführt. Die Aufnahme der UV-vis-Spektren erfolgte über einen Wellenlängenbereich von 200 bis 700 nm. Für die Messung der stark verdünnten wässrigen Polymerlösungen wurde eine Quarzglasküvette mit einem Durchmesser von 0,5 cm verwendet. Alle Messungen wurden bei 22 °C durchgeführt.



---

## 9.10 UATR-IR Spektroskopie

Die UATR-IR-Spektroskopie wurde mit einem Perkin Elmer Spectrum One FT-IR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer Universal ATR Sampling Accessory ATR-Einheit ausgerüstet war. Die Spektren wurden von 4000 bis  $750\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $1\text{ cm}^{-1}$  und 10 Scans pro Spektrum aufgenommen.

## 9.11 NMR-Spektroskopie

Für die Charakterisierung des hergestellten Benzophenonaktivesters und der hergestellten Polymere wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren an einem Bruker DRX 300 Spektrometer aufgenommen. Hierbei wurden in der Regel Lösungen mit einer Konzentration von etwa  $10\text{ mg/ml}$  in deuterierten Lösungsmitteln verwendet. Die Messungen wurden von der NMR-Abteilung von Dr. Meusinger (TU Darmstadt) durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova (Vers. 6.1.1; Mestrelab Research S.L.).

## 9.12 Herstellung der Faserstoffsuspension

Alle Faserstoffe wurden nach DIN EN ISO 5263-1:2004-12 im Desintegrator mit  $60000\text{ 1/s}$  Umdrehungen mit Leitungswasser aufgeschlagen. Der aufgeschlagene Faserstoff wurde im Anschluss in das Verteilergerät überführt und weiterhin auf 10 Liter mit Leitungswasser verdünnt. Nach einer Rührzeit von 10 Minuten wird eine Stoffdichtemessung nach DIN EN ISO 4119 durchgeführt, um die entsprechende Masse zu berechnen, die für das gewünschte Flächengewicht aus dem Verteilergerät entnommen werden sollte.

## 9.13 Bestimmung des Entwässerungswiderstands

Der Entwässerungswiderstand wurde über die Bestimmung des Schopper Riegler Wertes nach DIN ISO 5267/1 ermittelt. Die Messung wurde mit einer Menge von  $2\text{ g}$  Faserstoff bei  $20\text{ °C}$  durchgeführt. Die Messung des Mahlgrads nach Schopper-Riegler liefert im Bereich von  $20 - 70\text{ °SR}$  zuverlässige Ergebnisse.

---

## **9.14 Bestimmung des Zeta-Potentials an Faserstoffen**

Die Bestimmung der Oberflächen-Ladungscharakteristik der Faserstoffe wurde über das Zeta-Potential am System Zeta Potential-06 (SZP-06) der Firma BTG durchgeführt. Die verwendeten Faserstoffsuspensionen hatten jeweils Feststoffgehalte zwischen 0,8 – 1,5 %. Die Messung wurde bei 20 °C durchgeführt.

## **9.15 Polyelektrolyttitration**

Die Bestimmung des kationischen bzw. anionischen Bedarfs der Prozessfiltrate wurde durch eine Polyelektrolyttitration mit dem Titrator PCD 03 der Firma Müttek durchgeführt. Dabei wurden jeweils 10 ml des Filtrats in den Teflon-Zylinder des Gerätes gegeben, der Teflonkolben eingebaut und das Gerät gestartet. Die Titration mit 1 mM Lösung von Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) bzw. 1 mM Lösung des Natriumsalzes von Polyethylensulfonsäure (PES-NA) erfolgte automatisch über einen Dosimaten mit einer Geschwindigkeit von 0,05 ml/min.

## **9.16 Blattbildung an Rapid-Köthen Blattbildner**

Die Laborblattbildung erfolgte auf einem Rapid-Köthen Blattbildner nach DIN EN ISO 5269-2. Sofern in den Ausführungen nichts Gegenteiliges angegeben wurde, handelt es sich um ein Flächengewicht von 80 +- 1 g/m<sup>2</sup>. Die Dosierreihenfolge der Additive vor Blattbildung war stets Füllstoff, optischer Aufheller, photoreaktives PVAm-BP(x) und schließlich das Retentionsmittel. Zwischen den jeweiligen Dosierschritten wurden 15 s Einwirkzeit unter Rühren am Flügelrührer berücksichtigt. Die Trocknung der am RK-Blattbildner hergestellten Papiere erfolgte für 7 – 10 Minuten bei auf 97 °C beheizten Blatztrocknern.

## **9.17 Blattbildung an RDA**

Die Papiere, die mit dem fluoreszenzmarkierten PVAm versehen wurden, sind auf dem sogenannten dynamischen Blattbildner hergestellt worden. Der Retention and Drainage Analyzer (RDA) unterliegt keiner Norm. Der RDA wird von der Frank Prüfgeräte GmbH vertrieben und wurde in Korea entwickelt. Ein wichtiger Unterschied zum RK-Blattbildner stellt die deutlich geringere Verdünnung der Stoffsuspension bei Blattbildung auf nur 1000 ml dar. Es können ebenso nach definierter Rührzeit über angebrachte Dosierstellen

automatisch Additive in gewünschter Reihenfolge dosiert werden. Die Rührintensität während der Dosierung der Additive kann variiert werden.

## 9.18 Papierherstellung an der Versuchspapiermaschine

Zur Papierherstellung auf der Kämmerer Versuchspapiermaschine Nr. 47 an der Hochschule München wurde zunächst in die Vorratsbütten die Faserstoffmischung aus 80 % gebleichtem Eukalyptuszellstoff (Celbi) und 20 % gebleichtem Langfaserzellstoff (Billerud) eingebracht. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben, um eine finale Stoffdichte von 1,8 bis 1,9 zu erhalten. Der Stoffkreislauf wurde über den Laborkegelrefiner für 10 Minuten unbelastet im Kreislauf gefahren, um den Faserstoff zu desintegrieren und zu entstippen. Der °SR lag in ungemahlenen Zustand bei 18. Durch das Refining bei Intensität 450 war der Ziel Mahlgrad von °SR 30 nach 30 Minuten erreicht. Die vorbehandelte Faserstoffsuspension wurde in den Vorratsbütten gelagert. Im Falle der Produktion des gefüllten Papiers wurde nach dem Refiningprozess bei einer Stoffdichte von 1,6 % die Menge an Calciumcarbonat anschließend zusätzlich in die Vorratsbütten dosiert.

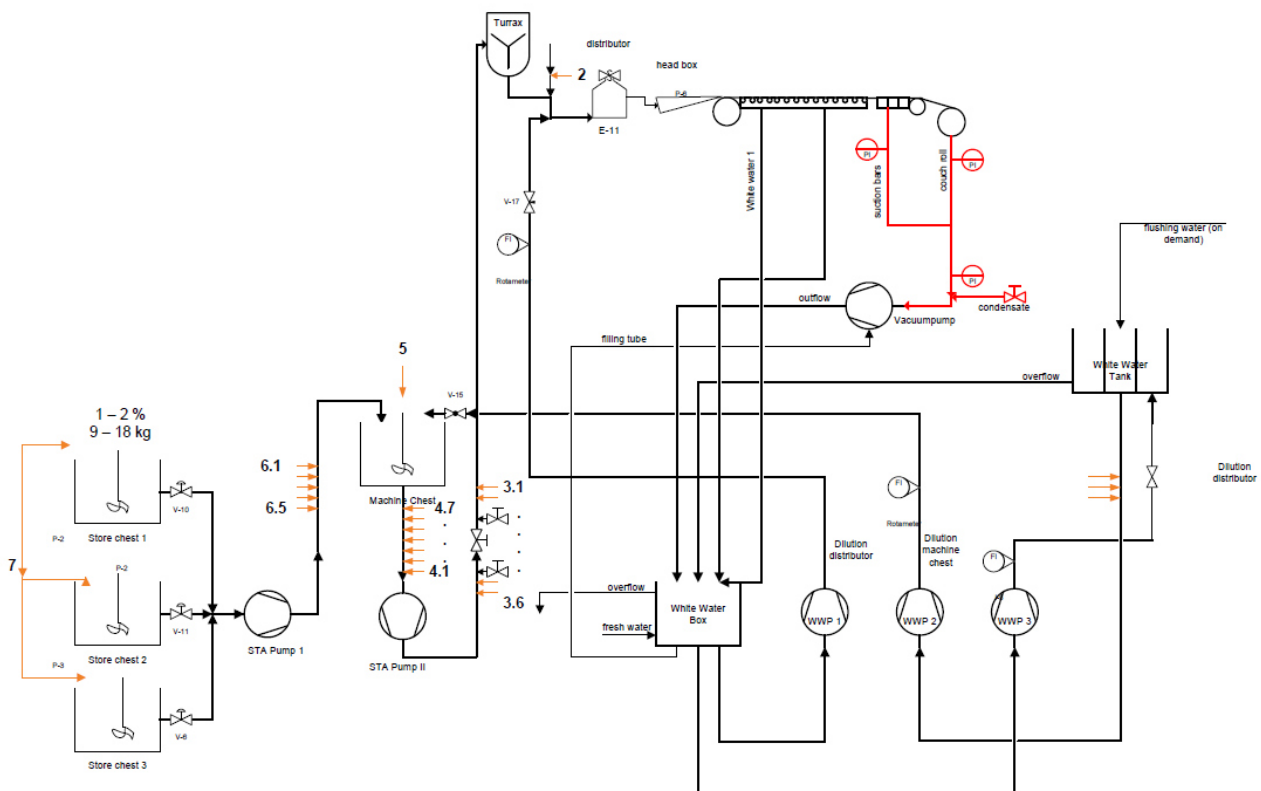


Abbildung 87: Fließschema des Versuchspapiermaschinenkreislaufts an der Hochschule München.

Die Additive wurden in den gewünschten Stammlösungen angesetzt, wobei das P(VAm-BP(0,8)), das AKD und der optische Aufheller jeweils als 0,1 %ige Lösung angesetzt und die Behältnisse an den Dosierschlauchpumpen installiert. In Abbildung 87 ist das Fließschema des Papiermaschinenkreislaufs dargestellt. Die Papiermaschine ist mit einem Regelsystem der Firma Voith ausgestattet. Der Pressendruck wurde dem finalen Feuchtegehalt des Papiers angepasst, um etwa 5 – 7 % relative Feuchte bei Aufrollung zu erzielen. Abbildung 88 zeigt eine Fotografie der Seitenansicht der Versuchspapiermaschine an der Hochschule München.

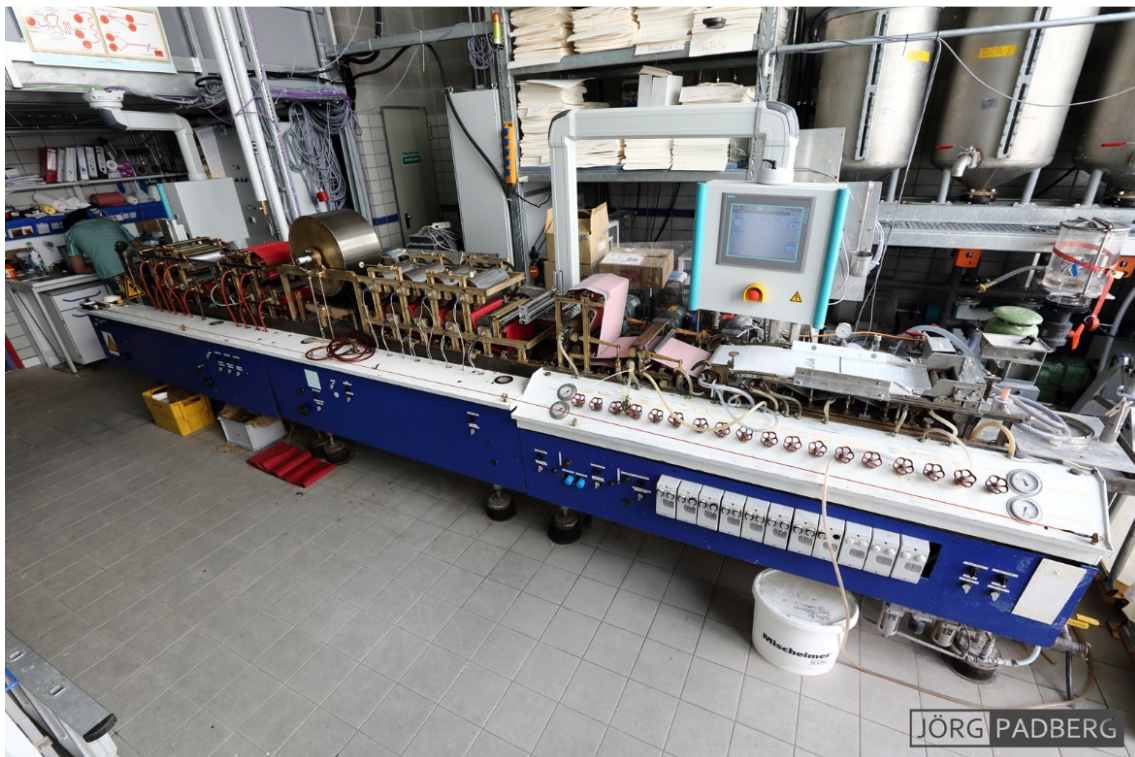


Abbildung 88: Fotografie der Versuchspapiermaschine der Hochschule München, mit Stoffauflauf, Langsiebpartie, Pressenpartie mit zwei Nips, Vortrockenpartie, Yankee-Zylinder und Nachtrockenpartie (von rechts nach links).

### 9.19 Bestimmung des Glührückstandes von Papierprodukten

Der Glührückstand wurde nach DIN 54370 ermittelt. Der Glührückstand ist der nach dem Verbrennen einer Papierprobe bei einer festgelegten Temperatur bis zur Gewichtskonstanz verbliebene Rückstand. Anhand dieser Messung wird der Füllstoffanteil einer Papierprobe ermittelt und die Füllstoffretention kann ermittelt werden. Die Ermittlung des Glührückstandes wurde mit Hilfe eines Schnellveraschers bei einer Temperatur von 575  $\pm$  25 °C durchgeführt.

---

## **9.20 Bestimmung der Zugfestigkeit trocken und nass**

Die Zugfestigkeit trocken sowie nass wurde nach DIN EN ISO 1924-2 an einer Zwick Zugprüfmaschine durchgeführt. Trockene Papierproben wurden nach Klimatisierung in Normklima vermessen. Die Nassfestigkeit wurde nach Wässerungszeit von 10 Minuten der Prüfstreifen in deionisiertem Wasser und anschließendem Entfernen überschüssigen Oberflächenwassers durch Löschpapier ermittelt. Je Versuchspunkt wurden 10 Prüfstreifen vermessen und daraus der Mittelwert gebildet.

## **9.21 Messung der Ultraschallpenetration an Papierproben**

Die qualitative Untersuchung des Leimungsgrades der hergestellten Papiere wurde mit Hilfe des Penetration Dynamic Analyzers (PDA) der Fa. Emtec durchgeführt. Der PDA arbeitet nach dem Ultraschallpenetrationsverfahren. Der Durchmesser der Messfläche betrug 35 mm bei einer Ultraschallfrequenz von 2 MHz. Aus jeweils 2 Einzelmessungen wurde die Mittelwertkurve gebildet, die für die Auswertungen herangezogen wurde. Zur Auswertung dienten zwei Werte, zum einen der Zeitpunkt nach Start der Messung, an dem der Maximalwert der Transmissionskurve (Max-Wert) als Maß für die Oberflächenhydrophobie (Benetzung) erreicht wird und zum anderen der Zeitpunkt nach Start der Messung, an dem die Transmission 60 % des Max-Wertes erreicht hat. Dieser Wert (t60-Wert) dient als Maß für die Penetrationsneigung wässriger Lösungen in das Fasergefüge.

## **9.22 Bestimmung der flächenbezogenen Masse der Papierprodukte**

Die Bestimmung der flächenbezogenen Masse der Prüfblätter, sowie der auf der VPM hergestellten Papiere, erfolgte nach DIN EN ISO 536 nach Lagerung der Papiere für mindestens 24 Stunden im Klimaraum bei Normklima ( $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  und Luftfeuchtigkeit von  $50 \pm 2\%$ ).

## **9.23 Bestimmung der Farbeigenschaften der Papierprodukte**

Die Bestimmung der Farbeigenschaften (Farbort) der Laborpapiermuster erfolgte an einem Elrepho 2000 Farbmessgerät. Der Weißgrad wurde nach Tappi Test Methode T452 om-92 bei einer Wellenlänge von 457 nm gemessen. Als Weißstandard diente

---

Bariumsulfat. Bei Maschinenversuchen auf der Versuchspapiermaschine wurde der Farbort über ein mobiles Farbmessgerät ERX 50 der Firma Gretag (X-Rite) ermittelt.

---

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

---

Abbildung 1: Darstellung der Aufteilung des globalen Absatzes an Nassfestmitteln im Jahr 2011. [5] .....	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung verfügbarer funktioneller Gruppen, die im Papierherstellungsprozess mit Cellulose kovalente Bindungen eingehen können, wobei (a) Methylol, (b) Glyoxal, (c) Glycidyl, (d) Vinylsulfon, (e) Diketen, (f) Anhydrid, (g) Isocyanat und (h) Chlortriazin darstellen.[7] .....	8
Abbildung 3: Schematische Abbildung der beiden möglichen Mechanismen zur Vernetzung von Nassfestmittel im Fasergefüge durch thermische Vernetzung über den Protection Mechanism (a) und Reinforcement Mechanism (b); das Nassfestmittel ist grün, die Netzpunkte sind als rote Kreise dargestellt. ....	10
Abbildung 4: Methylolierung (a), Kondensation über Bildung von Etherbindungen (b) und Kondensation über Bildung von Methylenbindungen (c), bei der Herstellung von Harnstoff-Formaldehydharz.[24] .....	11
Abbildung 5: Methylolierung (a), Kondensation über Bildung von Etherbindungen (b) und Kondensation über Bildung von Methylenbindungen (c), bei der Herstellung von Melamin-Formaldehydharzen.[28] .....	13
Abbildung 6: Schematische Darstellung des mit Säure aktivierten Melamin-Formaldehyd Präpolymer.[28].....	13
Abbildung 7: Polykondensation von Diethylentriamin mit Adipinsäure.[36].....	15
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Reaktion des Polyamidoamin mit Epichlorhydrin (a), der Formation des tertiären Aminchlorhydrin (b) und der Ausbildung des 3-Hydroxy-Azetidiniumsals (c) durch Ringschluss.[36].....	16
Abbildung 9: Inter- und Intramolekulare Vernetzung von PAAE-Molekülen über Reaktion der Azetidiniumfunktionalität mit sekundären Aminen (a), Hydroxylgruppen (b) und Carboxylendgruppen (c).[8, 38, 75] .....	17
Abbildung 10: Schematische Darstellung der PAAE Dosierung bezogen auf trockenen Faserstoff und der resultierenden Retention im Fasergefüge (links) sowie der Menge an retendiertem PAAE im Fasergefüge und der resultierenden Nassfestigkeit im Papier.[39] .....	18
Abbildung 11: Acetalbildung von Glyoxal mit Cellulose.[99] .....	21
Abbildung 12: Strukturformel von Dialdehydstärke.[99] .....	22
Abbildung 13: Vernetzung von Cellulose mit BTCA durch Bildung von Esterbindungen.[18] .....	23



Abbildung 14: Hydrolyse von Epichlorhydrin unter Bildung von 1,3-Dichlor-2-propanol (a) und 3-Monochlor-1,2-propandiol (b).[99] .....	26
Abbildung 15: Mikrobielle enzymgestützte Dehalogenierung von DCP und MCPD, welche als Nebenprodukte bei der Herstellung von PAAE-Harzen entstehen.[83] .....	28
Abbildung 16: Schematische Reaktionsgleichung der Polymerisation von Polyvinylformamid und anschließender Hydrolyse. ....	29
Abbildung 17: Reaktionsschema von PVAm (a) mit einer Aldehydgruppe über Carbinolamin (b) zu Imin (c) und Aminoal (d).[22] .....	30
Abbildung 18: Schematische Darstellung der pH - Abhängigkeit von Amin- und Carboxylgruppen.[22] .....	31
Abbildung 19: Schematische Darstellung der photochemischen Anregung von Benzophenon in den Triplettzustand, Abstraktion eines Wasserstoffatoms einer benachbarten aliphatischen CH-Gruppe und anschließender Rekombination der beiden Radikale.[87] .....	32
Abbildung 20: Anforderungen an ein optimales Nassfestmittel. [6-8] .....	33
Abbildung 21: Schematische Abbildung der Photovernetzung eines Benzophenon (blaue Kreise) tragenden hydrophilen Polymers (blaue Linien) in einem Cellulosefasergefüge, welche nach UV-Belichtung kovalent im Fasergefüge gebunden sind (grüne Kreise) (nicht maßstäblich gezeichnet). ....	35
Abbildung 22: Exemplarische Zug-Dehnungskurven einer trockenen mit photoreaktivem Polymer behandelten Papierprobe (links) sowie einer durch Photovernetzung nassfesten nassen Papierprobe (rechts). ....	38
Abbildung 23: Schematische Abbildung des Messprinzips der Ultraschallpenetration an Papierproben.[94] .....	39
Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Penetrationskurve von Wasser in eine Papierprobe gemessen über Ultraschalltransmission.[94] .....	40
Abbildung 25: Chemische Struktur der eingesetzten Monomere DMAA (a) und MABP (b), sowie des photoreaktiven Copolymers P(DMAA-co-MABP(b)). ....	41
Abbildung 26: Exemplarische Darstellung der Auswertung des finalen molaren Anteils an MABP im Copolymer über <sup>1</sup> H-NMR. ....	42
Abbildung 27: Schema zur Versuchsvorbereitung und Durchführung bei der Applikation der Copolymere basierend auf P(DMAA). ....	43
Abbildung 28: IR-Spektren von Oberflächen einer Modellpapierreihe mit unterschiedlichen Anteilen an P(DMAA-co-MABP(1%)) bezogen auf trockene Faser. ....	44

Abbildung 29: REM-Aufnahmen des Modellpapiers im Querschnitt (links) sowie die Oberfläche (rechts) ohne Modifikation mit Copolymer (a) sowie mit 2,1 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1%)) (b). ....	45
Abbildung 30: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des molaren Anteils von MABP im Copolymer nach Oberflächenapplikation über die Leimpresse mit 1,36 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(0,5)), 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1,0)) und 1,0 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(2,0)) bezogen auf trockenen Faserstoff. Die Papiermuster wurden bei 254 nm (rote Kreise) und bei 365 nm (blaue Dreiecke) belichtet. Unbelichtete Papierproben sind durch die schwarzen Quadrate dargestellt. ....	47
Abbildung 31: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des molaren Anteils von MABP im Copolymer nach Oberflächenapplikation über die Leimpresse mit 1,36 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(0,5)), 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1,0)) und 1,0 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(2,0)) bezogen auf trockenen Faserstoff. Die Papiermuster wurden bei 254 nm (rote Kreise) und bei 365 nm (blaue Dreiecke) belichtet. Unbelichtete Papierproben sind durch die schwarzen Quadrate dargestellt. ....	48
Abbildung 32: t60-Werte als Funktion des molaren Anteils von MABP im Copolymer nach Leimpresenapplikation von 2%iger wässriger Lösungen und anschließender UV-Belichtung bei unterschiedlichen Belichtungsintensitäten und Wellenlängen; 1,36 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(0,5)), 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1,0)) und 1,0 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(2,0)) bezogen auf trockenen Faserstoff. Die Papiermuster wurden bei 254 nm (rote Kreise) und bei 365 nm (blaue Dreiecke) belichtet. Unbelichtete Papierproben sind durch die schwarzen Quadrate dargestellt. ....	50
Abbildung 33: Relative Nassfestigkeit als Funktion der UV-Belichtung bei 365 nm (blaue Quadrate) und 254 nm (rote Quadrate), nach Behandlung der Papiere mit P(DMAA-co-MABP(1%)). Der Anteil an Copolymer bezogen auf trockene Faser liegt bei 0,95 Gew.-%. Beidseitige Belichtung ist gekennzeichnet durch ein 2x vor dem Wert der Belichtungsintensität. ....	51
Abbildung 34: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Belichtungsintensität bei 254 nm nach Behandlung der Modellpapiere mit 2%iger wässriger Lösung des P(DMAA-co-MABP(1%)); (1,24 Gew.-% Polymer bezogen auf trockene Fasern). ....	52
Abbildung 35: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Lagerdauer unter Tageslicht hinter einer Fensterscheibe. Die	

schwarzen Quadrate zeigen die Ergebnisse ohne Vorbelichtung; die roten Kreise nach 0,005 J/cm <sup>2</sup> und die blauen Dreiecke nach 2x0,2 J/cm <sup>2</sup> bei 254 nm.....	53
Abbildung 36: Relative Nassfestigkeit als Funktion des Anteils an photoreaktivem Copolymer im Papier nach Leimpresenapplikation von (a) wässrigen Lösungen von P(DMAA-co-MABP(1%)) und anschließender Belichtung bei 254 nm (rote Quadrate) und (b) Leimpresenapplikation von wässrigen Lösungen eines PAAE (Eka WS XO) und anschließender Kontakt Trocknung bei 120 °C für 158 s (grüne Kreise).....	54
Abbildung 37: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Masseanteils an photoreaktivem Polymer P(DMAA-co-MABP(1%)) im Fasergefüge realisiert durch Mehrfachbeschichtung in der Leimpresse mit einer 2%igen wässrigen Lösung des Polymers. ....	56
Abbildung 38: Relative Veränderung von a-Wert und b-Wert von Laborhandmustern ohne Copolymer (schwarze Quadrate) und 1,23 Gew.-% P(DMAA-co-MABP(1%)) im Fasergefüge (graue Kreise) und anschließender UV-Belichtung.....	57
Abbildung 39: Raman-Spektren von nicht modifiziertem Basispapier (schwarz), mit P(DMAA-co-MABP) modifiziertem Papier nach Extraktion in THF (150 min., blau), photoreaktives Copolymer P(DMAA-co-MABP) (rot), Homopolymer P(DMAA) (orange) sowie Benzophenon (grün). (Alle Spektren wurden von Dr. Marek Janko der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt aufgenommen).[95] .....	59
Abbildung 40: Zwei-Dimensionale Raman-Scans (30 µm x 30µm) von einem Faserkreuzungspunkt. Die Intensität des Raman Signals korreliert mit der Intensität der Färbung in rot oder grün. (a) beruht auf der charakteristischen Cellulose-Bande bei 2850 – 2910 cm <sup>-1</sup> , (b) auf der charakteristischen Bande von P(DMAA-co-MABP) bei 2925 – 2990 und in (c) ist eine Überlagerung von (a) und (b) dargestellt. In (d) ist die Intensität der charakteristischen Cellulose-Bande bei 1075 – 1135 cm <sup>-1</sup> , in (e) die Intensität der charakteristischen P(DMAA-co-MABP) Bande bei 1550 -1700 cm <sup>-1</sup> und in (f) eine Überlagerung von (d) und (e) dargestellt. (Die Zweidimensionalen Raman-Scans wurden von Dr. Marek Janko der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt aufgenommen).[95] .....	60
Abbildung 41: Konfokale durchlichtmikroskopische Aufnahme des Cellulosefasernetzwerks (a), Überlagerung der gleichen Aufnahme mit einem Raman 2D-Scan derselben Stelle (b) (60 x 60 µm), Überlagerung der Aufnahme (a) mit dem Raman 2D-Scan für die charakteristische Bande der Cellulose bei etwa 2900 cm <sup>-1</sup> (c), Überlagerung der Aufnahme (a) mit dem Raman 2D-Scan für die charakteristische Polymer Absorptionsbande bei 2920 cm <sup>-1</sup> (d).	

(Durchlichtmikroskopieaufnahmen wurden im Rahmen der Doktorarbeit von M.Sc. Laura Babel der Arbeitsgruppe von PD Dr. Meckel, TU Darmstadt, aufgenommen; Raman 2D-Scans wurden von Dr. Marek Janko der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stark, TU Darmstadt, aufgenommen).[95] .....	61
Abbildung 42: Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie Aufnahmen des mit Calcofluor Weiß sowie dem fluoreszenzmarkierten photoreaktiven Polymer behandelten Basispapiers in unterschiedlichen Kanälen. (a) Cellulosefasern, (b) fluoreszenzmarkiertes photoreaktives Polymer und die Überlagerung von beiden (c). Durchlichtmikroskopische Aufnahme der gleichen Stelle wie (a) (d), sowie Überlagerung von (d) mit (b) und Überlagerung von (d) mit (a) und (b). (Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie Aufnahmen wurden im Rahmen der Doktorarbeit von Dipl.-Biol. Steven Bump der Arbeitsgruppe von PD Dr. Tobias Meckel, TU Darmstadt aufgenommen).[95] .....	62
Abbildung 43: Chemische Strukturformeln zum Reaktionsschema der Herstellung des Aktivesters (Hydroxysuccinimidylester) von 4-Carboxybenzophenon.....	64
Abbildung 44: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Reinproduktes Hydroxysuccinimidylester des 4-Carboxybenzophenon (NHS-BP) mit chemischer Strukturformel und Zuordnung der Protonen. ....	65
Abbildung 45: Chemische Strukturformeln zum Reaktionsschema der Herstellung des photoreaktiven P(VFA-co-VAm(BP)) mittels polymeranaloger Umsetzung von handelsüblichem P(VFA-co-VAm) mit dem Aktivester (Hydroxysuccinimidylester) von 4-Carboxybenzophenon durch Amidierung freier Amingruppen aus dem Copolymer. ....	66
Abbildung 46: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von P(VFA-co-VAm) über die Charakterisierung mittels $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie vor und nach Funktionalisierung. ....	67
Abbildung 47: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Xelorex RS 1200-BP in $\text{D}_2\text{O}$ . ....	68
Abbildung 48: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Anteils an P(VFA-co-VAm) (Xelorex RS 1200) in Gew.-% über Oberflächenapplikation von wässrigen Lösungen des Copolymers unterschiedlicher Konzentrationen. ....	70
Abbildung 49: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Anteils an P(VFA-co-VAm) (Xelorex RS 1200) in Gew.-% über Oberflächenapplikation von wässrigen Lösungen des Copolymers unterschiedlicher Konzentrationen. ....	71

Abbildung 50: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Belichtungsintensität bei Belichtung bei 254 nm nach Leimpresenbehandlung der Modellpapiere mit 2%iger wässriger Lösung des P(VAm-BP(0,8)).....	72
Abbildung 51: Wet tensile strength (linke y-Achse) und Wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Belichtungsintensität bei Belichtung bei 254 nm nach Leimpresenbehandlung der Modellpapiere mit 2%iger wässriger Lösung des P(VAm-BP(0,8)).....	73
Abbildung 52: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Masseanteils an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) im Fasergefüge in Gew.-% realisiert durch Beschichtung in der Leimpresse mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen des Polymers. ....	74
Abbildung 53: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion des Masseanteils an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) im Fasergefüge in Gew.-% realisiert durch Beschichtung in der Leimpresse mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen des Polymers. ....	75
Abbildung 54: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern. ....	76
Abbildung 55: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern. ....	77
Abbildung 56: Zeta-Potential (linke y-Achse) und kationischer/anionischer Bedarf (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern.....	78
Abbildung 57: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Dosiermenge des photoreaktiven Polymers P(VAm-BP(0,8)) bei Masseapplikation (schwarze Kreise unbelichtet, rote Quadrate belichtet bei 254 nm $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ) und Oberflächenapplikation über wässrige Lösungen des gleichen Polymers in unterschiedlichen Konzentrationen an der Leimpresse (graue Dreiecke unbelichtet, orange Dreiecke belichtet bei 254 nm $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ).....	79
Abbildung 58: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Dosiermenge des photoreaktiven Polymers P(VAm-BP(0,8)) bei Oberflächenapplikation über wässrige Lösungen des photoreaktiven Polymers PVAm-BP(0,8) in unterschiedlichen Konzentrationen an der Leimpresse auf unbehandelte Modellpapiere (schwarze	

Kreise unbelichtet, rote Quadrate belichtet bei 254 nm $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ) und Modellpapiere, die mit 0,5 Gew.-% des gleichen Polymers in der Masse hergestellt wurden (grau Dreiecke unbelichtet, orange Dreiecke belichtet bei 254 nm $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ ). .....	80
Abbildung 59: Schematische Abbildung zu den Hypothesen der Nassfestigkeitsentwicklung über Oberflächenapplikation (a), Masseapplikation (b) sowie die Kombination aus Beiden (c); das photoreaktive Polymer ist grün, Faserstoff blassgelb und Wasser blau dargestellt. ....	81
Abbildung 60: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern bei vorangegangener zusätzlicher Dosierung von 0,1 Gew.-% Polyethylenimin. ....	83
Abbildung 61: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern bei vorangegangener zusätzlicher Dosierung von 1 Gew.-% optischen Aufheller. ....	84
Abbildung 62: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern bei einem pH-Wert bei Blattbildung von pH = 9. ....	85
Abbildung 63: Schematische Darstellung der Massedosierung des photoreaktiven Polymers PVAm-BP(0,8) bei System pH-Werten von pH = 7 (a) und pH = 9 (b); das Polymer ist grün, der Faserstoff blassgelb und die durch UV-Belichtung entstehenden kovalenten Netzelemente rot dargestellt. ....	87
Abbildung 64: Zeta-Potential als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,8)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern ohne weitere Dosierung anderer Additive (schwarze Quadrate), mit anschließender Dosierung von Retentionsmittel (rote Kreise), mit vorangegangener Dosierung von optischem Aufheller (blaue Dreiecke), bei einem System pH-Wert von 9 (pinke Dreiecke) und vorangegangener Dosierung von 20 Gew.-% $\text{CaCO}_3$ (grüne Vierecke). ....	88
Abbildung 65: Dry tensile strength (linke y-Achse) und dry tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,3)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern trockene ohne zusätzlicher Leimpressenbehandlung mit Wasser (rote Kreise), mit nachträglicher	



Leimpresenbehandlung mit Wasser (schwarze Quadrate) und nachträglicher Belichtung bei 254 nm $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ . ....	90
Abbildung 66: Wet tensile strength (linke y-Achse) und wet tensile index (rechte y-Achse) als Funktion der Dosiermenge an photoreaktivem Polymer P(VAm-BP(0,3)) in der Masse in Gew.-% bezogen auf eingesetzte trockene Fasern ohne zusätzlicher Leimpresenbehandlung mit Wasser (rote Kreise), mit nachträglicher Leimpresenbehandlung mit Wasser (schwarze Quadrate) und nachträglicher Belichtung bei 254 nm $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ . ....	91
Abbildung 67: Vergleich der wet tensile strength als Funktion der Dosierung von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff in unbelichtetem Zustand (rote Kreise) sowie nach Belichtung bei 254 nm mit $2 \times 0,4 \text{ J/cm}^2$ (schwarze Quadrate) mit unterschiedlichen Mahlunzuständen des Faserstoffes von (a) ungemahlen, (b) °SR 22, (c) °SR 28 bis (d) °SR 42. ....	92
Abbildung 68: Relative Nassfestigkeit nach Belichtung bei 254 nm mit $2 \times 0,4 \text{ J/cm}^2$ (a), Entwässerungszeit (b), Zeta-Potential (c) und kationischer/ anionischer Bedarf (d) als Funktion der Dosiermenge von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff bei Masseapplikation zu Faserstoffen in unterschiedlichen Mahlunzuständen von °SR 19 (schwarze Quadrate), °SR 22 (rote Kreise), °SR 28 (blaue Dreiecke) sowie °SR 42 (pinke Dreiecke).....	94
Abbildung 69: Schematische Darstellung der Massedosierung des photoreaktiven Polymers PVAm-BP(0,8) zu gebleichtem Kurzfasernstoff ungemahlen bei °SR 19 (a) und gemahlen auf °SR 42 (b); das Polymer ist grün, der Faserstoff blassgelb und die durch UV-Belichtung entstehenden kovalenten Netzkpunkte rot dargestellt. ....	95
Abbildung 70: Vergleich der wet tensile strength als Funktion der Dosierung von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff in unbelichtetem Zustand (rote Kreise) sowie nach Belichtung bei 254 nm mit $2 \times 0,4 \text{ J/cm}^2$ (schwarze Quadrate) bei Verwendung unterschiedlicher Faserstoffe von (a) Birkenzellstoff gebleicht, (b) desintegriertes Zeitungspapier, (c) Langfasernstoff gebleicht bis (d) Langfasernstoff ungebleicht. ....	97
Abbildung 71: Wet tensile strength nach Belichtung bei 254 nm mit $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ (a), relative Nassfestigkeit nach Belichtung bei 254 nm mit $2 \times 0,2 \text{ J/cm}^2$ (b), Zeta-Potential (c) und kationischer/ anionischer Bedarf (d) als Funktion der Dosiermenge von P(VAm-BP(0,8)) bezogen auf trockenen Faserstoff bei Masseapplikation zu unterschiedlichen Faserstoffen von gebleichtem Birkenzellstoff (schwarze Quadrate), aufgeschlagenes Zeitungspapier (rote Kreise), Langfasernstoff gebleicht (blaue	



Dreiecke), Eukalyptuszellstoff gebleicht (pinke Dreiecke) sowie Langfaserzellstoff ungebleicht (grüne Quadrate). ....	98
Abbildung 72: Dry tensile index und wet tensile index als Funktion des Füllstoffanteils im Papier mit Einsatz unterschiedlicher Füllstoffe von Kaolin (a, b), PCC (c, d) zu TiO <sub>2</sub> (e, f) bei Applikation ohne weitere Additive unbelichtet (rote Kreise) und belichtet mit 2x0,2 J/cm <sup>2</sup> bei 254 nm (schwarze Quadrate), bei Applikation in Kombination mit 0,5 Gew.-% P(VAm-BP(0,8)) unbelichtet (violette Dreiecke) und belichtet mit 2x0,2 J/cm <sup>2</sup> bei 254 nm (blaue Dreiecke) und bei Applikation in Kombination mit 0,5 Gew.-% PVAm-BP(0,8) sowie 0,05 Gew.-% eines Retentionsmittels unbelichtet (dunkelblaue Dreiecke) und belichtet mit 2x0,2 J/cm <sup>2</sup> bei 254 nm (grüne Quadrate). ....	101
Abbildung 73: Schematische Darstellung der Blattbildung ohne Füllstoff (a) und in Anwesenheit von Füllstoff (b); der Füllstoff ist weiß und der Faserstoff blassgelb dargestellt. ....	102
Abbildung 74: Chemische Strukturformeln zum Reaktionsschema der Herstellung des fluoreszenzmarkierten P(VFA-co-VAm) mittels polymeranaloger Umsetzung von handelsüblichem P(VFA-co-VAm) mit Rhodamin B-Isothiocyanat. ....	104
Abbildung 75: Absorptionsspektren gemessen über UV-vis Spektroskopie an wässrigen Lösungen mit definierten Konzentrationen an P(VFA-co-VAm(RhB)) zur Erstellung einer Kalibrationsreihe (links) und an Siebwässern nach Blattbildung am dynamischen Blattbildner mit unterschiedlichen Dosierungen an P(VFA-co-VAm(RhB)) bezogen auf trockenen Faserstoff. ....	105
Abbildung 76: Absorptionsmaxima bei 556 nm als Funktion der Konzentration des fluoreszenzmarkierten Polymers P(VFA-co-VAm(RhB)) in Lösung nach Erstellung der Kalibrationsreihe (schwarze Quadrate) und der gemessenen Filtrate nach Blattbildung (rote Kreise). ....	106
Abbildung 77: Gewichtsanteil in Gew.-% des Polymers bezogen auf trockene Faser ermittelt anhand der UV-vis Spektroskopie der Siebwässer nach Blattbildung mit unterschiedlichen Konzentrationen an P(VFA-co-VAm(RhB)) (blaue Quadrate) und daraus resultierend die Polymerretention im Fasergefüge in % (schwarze Quadrate). ....	107
Abbildung 78: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von Papieroberflächen, welche unter Dosierung variierender Mengen an P(VFA-co-VAm(RhB)) am dynamischen Blattbildner hergestellt wurden, mit (a) ohne jeglichem Additiv, (b) 0,1 Gew.-% des Polymers, (c) 0,1 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung	

mit Wasser, (d) 0,4 Gew.-% des Polymers, (e) 0,4 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser, (f) 0,5 Gew.-% des Polymers, (g) 0,5 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser, (h) 0,75 Gew.-% des Polymers und (i) 0,75 Gew.-% des Polymers und anschließender Leimpresenbehandlung mit Wasser. ....	108
Abbildung 79: Schematische Darstellung der Relokalisation des eingesetzten hydrophilen PVAm nach Leimpresenbehandlung mit Wasser; das Polymer ist pink und der Faserstoff blassgelb dargestellt. ....	109
Abbildung 80: Versuchspapiermaschine der Hochschule München mit (a) Aufrollung, (b) online Farbmessgerät, (c) mobile UV-Belichtungseinheit und (d) Steuereinheit der UV-Belichtung während der Produktion von nassfestem Papier durch UV-Vernetzung des in Masse eingesetzten photoreaktiven P(VAm-BP(0,8)).....	110
Abbildung 81: Relative Nassfestigkeit, dry tensile index sowie Zeta-Potential in Stoffauflauf der Versuchsmuster 1-14 entstanden bei VPM-Versuchsteil 1 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff. ....	112
Abbildung 82: Optische Eigenschaften der Papiermuster aus Versuchspunkt 1-14 entstanden in VPM-Versuchsteil 1 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Faserstoff. ....	114
Abbildung 83: Füllstoffanteil, relative Nassfestigkeit, dry tensile strength sowie Zeta-Potential in Stoffauflauf der Versuchsmuster 15-36 entstanden in VPM-Versuchsteil 2 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Gesamtfeststoff.....	116
Abbildung 84: Relative Nassfestigkeit, Zeta-Potential im Stoffauflauf sowie Penetrationseigenschaften gegenüber Wasser der Versuchsmuster 15-36 entstanden in VPM-Versuchsteil 2 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-% bezogen auf trockenen Gesamtfeststoff.....	118
Abbildung 85: Optische Eigenschaften der Versuchsmuster 15-36 entstanden in VPM-Versuchsteil 2 mit farblicher Kennzeichnung der Versuchsrahmenbedingungen wie UV-Belichtungsintensität und Konzentration der verwendeten Additive in Gew.-%. bezogen auf trockenen Faserstoff. ....	119

Abbildung 86: Rückstand nach Fraktionierung über die 0,7 mm Lochplatte prozentual bezogen auf die eingewogene Menge an photo-vernetztem Papier. ....	121
Abbildung 87: Fließschema des Versuchspapiermaschinenkreislaufs an der Hochschule München. ....	138
Abbildung 88: Fotografie der Versuchspapiermaschine der Hochschule München, mit Stoffauflauf, Langsiebpartie, Pressenpartie mit zwei Nips, Vortrockenpartie, Yankee-Zylinder und Nachtrockenpartie (von rechts nach links). ....	139
Tabelle 1: Übersicht über die Klassifizierung von Formaldehyd von verschiedenen Behörden hinsichtlich der Schädlichkeit für Menschen.[78] .....	26
Tabelle 2: Belichtungsenergien bei 365 nm sowie 254 nm Wellenlänge mit Belichtungszeiten zugeordnet zu den Halbwertsenergiedosen von Benzophenon....	37
Tabelle 3: Protonensignale von NHS-BP .....	66
Tabelle 4: Protonensignale und deren Zuordnung von Xelorex RS 1200-BP in D <sub>2</sub> O .....	68
Tabelle 5: Übersicht über die bei den Versuchspapiermaschinen Untersuchungen verwendeten Rohstoffe. ....	111
Tabelle 6: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Rezyklierbarkeit an photo-vernetztem Papier. ....	121
Tabelle 7: Verwendete Materialien zur Papierherstellung .....	129
Tabelle 8: Verwendete Additive zur Papierherstellung .....	129
Tabelle 9: Verwendete Füllstoffe zur Papierherstellung .....	130
Tabelle 10: Verwendete Chemikalien .....	130
Tabelle 11: Verwendete Geräte.....	131
Tabelle 12: Berechnung zum Einsatz der Monomere DMAA sowie MABP und des Initiators AIBN zur Umsetzung der freien radikalischen Polymerisation in Lösung mit unterschiedlichen molaren Anteilen an MABP .....	132
Tabelle 13: Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der hergestellten photoreaktiven Copolymere auf Basis Poly(dimethylacrylamid) .....	132
Tabelle 14: Berechnung zum Einsatz von NHS-BP bezogen auf die Masse des kommerziellen PVAm (Xelorex RS 1200) .....	134
Tabelle 15: Berechnung zum Einsatz von RhB-Isothiocyanat bezogen auf die Masse des kommerziellen PVAm (Xelorex RS 1100) .....	135

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

°SR	°Schopper-Riegler
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
AKD	Alkylketendimer
AOX	Adsorbierbare organische Halogene
AP	Aminpolymer
ASA	Alkenylsuccinicanhydrid
BTA	Benzophenon-Tetracarbonsäure
BTCA	1,2,3,4-Butantetracarbonsäure
BTD	Benzophenon-Tetracarbonsäure-Dianhydrid
CMC	Carboxymethylcellulose
DADMAC	Diallyldimethylaluminiumchlorid
DAS	Dialdehyd-Stärke
DCP	1,3-Dichlor-2-propanol
DMAA	Dimethylacrylamid
DMF	Dimethylformamid
E1/2	Halbwertsenergiedosis
GC	Gaschromatographie
GCC	gemahlenes Calciumcarbonat
Gew.-%	Gewichts - Prozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTA	Glycidltrimethylammoniumchlorid
IPA	Isopropanol
MABP	4-Benzoylphenyl-2-Methacrylat
MCPD	3-Monochlor-1,2-propandiol
MMA	Methylmethacrylat
M <sub>n</sub>	zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
M <sub>w</sub>	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NHS-BP	N-Hydroxysuccinimidester von 4-Carboxybenzophenon
P(VFA-co-VAm)	Polyvinylformamid-co-vinylamin
PAA	Polyamidoamin
PAAE	Polyamidoamin-Epichlorhydrin

PAM	Polyacrylamid
PAPA	Polyalkylenpolyamin
PCC	präzipitiertes Calciumcarbonat
PDA	Penetration Dynamic Analyzer
PDI	Polydispersitätsindex
PEI	Polyethylenimin
PMA	Poly-Maleinsäure
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PVAm	Polyvinylamin
RDA	Retention and Drainage Analyzer
rel. Nassfestigkeit	Relative Nassfestigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RID	Refractive Index Detector
RK	Rapid-Köthen
TCA	Tricarballicsäure
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1oxy-Radikal
THF	Tetrahydrofuran
VPM	Versuchspapiermaschine

---

## Literaturverzeichnis

---

1. Bates, R., P. Beijer, and B. Podd, Wet strengthening of paper. Papermaking Science and Technology 4. Papermaking chemistry, edited by Gullichsen J; Paulapuro H; Neimo L, chapter 13, p. 288-301 [Helsinki, Finland: Fapet Oy, 1999, 329pp, FIM492.00 (ISBN 952-5216-04-7)] (C, K, P, S), ed. Fapet. 1999.
2. Hamm, U., Wet strength resins in hygienic paper production. TAPPI 99 - preparing for the next millennium, Atlanta, GA, USA, 1-4 Mar. 1999, volume 2, p. 829-839 [Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 1999, 1593pp, 3 vols, USD 142.50 (ISBN 0-89852-734-1)] (C, K, P, S). 1999.
3. Crisp, M., Chemistry of wet strengthening paper: trends, recent developments and applications. Wet end chemistry conference and COST workshop, Gatwick, UK, 28-29 May 1997, Paper 4, 19pp (Leatherhead, UK: Pira International, 1997, #95.00) (C, K, P). 1997.
4. Wagberg, L., On the mechanisms behind the action of dry and wet strength agents. 5th International Paper and Coating Chemistry symposium, Montreal, QC, Canada, p. 281-284 [Montreal, Canada: Pulp and Paper Technical Association of Canada, 16-19 June 2003, CD-Rom, 364pp] (C, K). 2003.
5. Fink, U., Ma, X., Inoguchi, Y., Specialty Paper Chemicals, Studie, IHS Chemicals, 2012.
6. Allan, G.G., et al., CHITOSAN, A MEDIATOR FOR FIBRE-WATER INTERACTIONS IN PAPER. BPBIF-6TH-FUNDAMENTAL-RES-SYMP, Oxford Sept. 1977 Session 7, no. 3 14, p. + 6, p. fig (PM 4342), 1977.
7. Pelzer, R., W. Kamutzki, and K. Moller, WET STRENGTH AGENTS TODAY - TOMORROW? Wochenbl-Papierfabr, vol. 117, no. 11-12, mid-end June 1989, p. 499-500, 502, 504, 1989.
8. Espy, H.H., THE MECHANISM OF WET-STRENGTH DEVELOPMENT IN PAPER: A REVIEW. Tappi-J, vol. 78, no. 4, Apr. 1995, p. 90-99 (C, K, P, S), 1995.
9. Kermann, N., B. Wirth, and T. Welt, First practical results using new high efficiency synthetic dry strength agents. Wochenbl. Papierfabr., vol. 137, no. 15-16, end Aug. 2009, pp 711-715, 2009.
10. Linhart, F., Some thoughts on the mechanism of paper bonding agents. Wochenbl. Papierfabr., vol. 133, no. 11-12, mid June 2005, p. 662, 664, 669-670, 672 (C, K, P, S), 2005.

- 
11. Nanko, H., Bond strength enhancement mechanisms of cationic starch and cationic polyacrylamide. International Paper Physics conference, Victoria, BC, Canada, 7-11 Sept. 2003, p. 127-136 [Montreal, Canada: Pulp and Paper Technical Association of Canada, 2003, CD-Rom, 354pp, CAD118.73] (C, K, P, S). 2003.
  12. A. H. Nissan, H.G.H., Nature, 1959. 184.
  13. A. H. Nissan, S.S.S., Tappi Journal, 1964. 47(1).
  14. G. Broughton, J.P.W., Tappi Journal, 1954. 37(2).
  15. G. Broughton, J.P.W., Tappi Journal, 1955. 38(7).
  16. Zakaria, S., Development of wet-strength paper with dianhydride and diacid. Materials Chemistry and Physics, 2004. 88(2-3): p. 239-243.
  17. Yang, C.Q. and Y. Xu, Paper wet performance and ester crosslinking of wood pulp cellulose by poly(carboxylic acid)s. Journal of Applied Polymer Science, 1998. 67(4): p. 649-658.
  18. Zhou, Y.J., P. Luner, and P. Caluwe, Mechanism of crosslinking of papers with polyfunctional carboxylic acids. Journal of Applied Polymer Science, 1995. 58(9): p. 1523-1534.
  19. Caulfield, D.F., ESTER CROSSLINKING TO IMPROVE WET PERFORMANCE OF PAPER USING MULTIFUNCTIONAL CARBOXYLIC ACIDS, BUTANETETRACARBOXYLIC AND CITRIC ACID. Tappi-J, vol. 77, no. 3, Mar. 1994, p. 205-212, 1994.
  20. Luner, P., et al., WET REINFORCING OF PAPER AND BOARD BY NOVEL CROSSLINKING CHEMICALS. Paper presented at Products of Papermaking - Tenth Fundamental Research Symposium held at Oxford, UK, 20-24 Sept. 1993, vol. 2, p. 1045-1072 (Leatherhead, UK: Pira International, 1993, 1772pp, 3 vols, ! 175.00 (ISBN 1-85802-054-9)(676.026)(4335)). 1993.
  21. Saito, T. and A. Isogai, A novel method to improve wet strength of paper. Tappi J., vol. 4, no. 3, Mar. 2005, p. 3-8 (C, K, P, S), 2005.
  22. DiFlavio, J.L., et al., The mechanism of polyvinylamine wet-strengthening. Advances in Paper Science and Technology: 13th fundamental research symposium, Cambridge, 11-16 Sept. 2005, edited by S J I'Anson, vol. 2, p. 1293-1316 [Bury, UK: Pulp and Paper Fundamental Research Society, 2005, 3 vols, GBP135.00 (ISBN 0954527232)] (K, P, S). 2005.
  23. Lindstrom, T., L. Wagberg, and T. Larsson, On the nature of joint strength in paper: a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing.



- Advances in Paper Science and Technology: 13th fundamental research symposium, Cambridge, 11-16 Sept. 2005, edited by S J l'Anson, vol. 1, p. 457-562 [Bury, UK: Pulp and Paper Fundamental Research Society, 2005, 3 vols, GBP135.00, ISBN 0954527232] (K, P, S). 2005.
24. Wallace, P.D., UREA-FORMALDEHYDE RESINS. Paper presented at 1988 Nonwoven Binders and Additives Seminar, held in Boston, USA, 21-23 Sept. 1988, 6pp [Atlanta, USA: Tappi Press, 101pp USD 42.16, (677.076.4:677) (2106)]. 1988.
  25. Juredic, A., Lindh, T., Church, S. E., et al., Tappi Journal, 1958. 41(9).
  26. Fineman, M.N., Tappi Journal, 1952. 35(7).
  27. Aarts, V.M.L.J., M.L. Scheepers, and P.M. Brandts, ANALYSIS OF MF RESINS. 1995 European Plastic Laminates Forum, Heidelberg, Germany, 15-17 Nov. 1995, p. 17-25 (Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 1995, 159pp, USD 38.00 (ISBN 0-89852-653-1) (11291)) (C, K, P, S). 1995.
  28. Proverb, R.J., WET-END CHEMISTRY OF MELAMINE-FORMALDEHYDE RESINS. Paper presented at 1989 Nonwovens Conference held at Marco Island, FL., USA, 7-11 May 1989, p. 1-7 [Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 1989, 273pp (677.076.4)(6601)]. 1989.
  29. Bates, N.A., Tappi Journal, 1966. 49(4).
  30. Taylor, D.L., Tappi Journal, 1968. 51(9).
  31. Westfelt, L., CHEMISTRY OF PAPER WET-STRENGTH. I. A SURVEY OF MECHANISMS OF WET- STRENGTH DEVELOPMENT. CELLUL-CHEM-TECHNOL, vol. 13, no. 6 Nov. -Dec 1979, p. 813-825, 1979.
  32. Hentzschel, P., et al., Melamine-formaldehyde resins to cross link paper coatings: product development on an industrial film press. Wochenbl-Papierfabr, vol. 124, no. 11-12, mid June 1996, p. 524-526, 528-529 (C, K, P, S), 1996.
  33. Espy, H.H., ed. Alkaline-curing polymeric amine-epichlorohydrin resins. Wet strength resins and their application, ed. L.L. Chan. 1994, Tappi Press.
  34. Fischer, S.A., Structure and wet strength activity of polyaminoamide epichlorohydrin resins having azetidinium functionality. Tappi-J, vol. 79, no. 11, Nov. 1996, p. 179-186 (C, K, P, S), 1996.
  35. Obokata, T., Yanagisawa, and A. Isogai, Characterization of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin: roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE. J. Appl. Polym. Sci., vol. 97, no. 6, 2005, p. 2249-2255, 2005.

- 
36. Braga, D., et al., Recent developments in wet strength chemistry targeting high performance and ambitious environmental goals. Prof. Papermak., no. 3-4, Nov. 2009, pp 30-35, 2009.
  37. Espy, H.H. and T.W. Rave, THE MECHANISM OF WET-STRENGTH DEVELOPMENT BY ALKALINE-CURING AMINO POLYMER-EPICHLOROHYDRIN RESINS. Tappi-J, vol. 17, no. 5, May 1988, p. 133-137, 1988.
  38. Obokata, T. and A. Isogai, The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 302(1-3): p. 525-531.
  39. Yano, T. and et al., PAPER PROPERTIES. DETERMINATION OF WET STRENGTH RESIN IN PAPER BY PYROLYSIS-GAS CHROMATOGRAPHY. Tappi-J, vol. 74, no. 2, Feb. 1991, p. 197-201, 1991.
  40. Obokata, T. and A. Isogai, Wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin by physical interactions. Nord. Pulp Pap. Res. J., vol. 24, no. 2, 2009, pp 135-140, 2009.
  41. Ozaki, Y., D.W. Bousfield, and S.M. Shaler, The characterization of polyamide epichlorohydrin resin in paper: relationship between beating degree of pulp and wet strength. Appita, vol. 59, no. 4, July 2006, p. 326-329 (C, K, P, S), 2006.
  42. Merrett, K.J., FACTORS AFFECTING THE PERFORMANCE OF POLYAMIDE TYPE WET STRENGTH RESINS. Appita, vol. 37, no. 3, Nov. 1983, p. 233-236, 1983.
  43. Obokata, T. and A. Isogai, Effects of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin deterioration on PAE retention and wet strength performance in handsheet making. Appita, vol. 57, no. 5, Sept. 2004, p. 411-414 (C, K, P, S), 2004.
  44. Espy, H.H., THE GENESIS OF ALKALINE SIZING AND ALKALINE-CURING WET-STRENGTH RESINS. Alkaline-Pap-Advocate, vol. 3, no. 3, Aug. 1990, p. 28-29, 1990.
  45. Lacher, R., High-solids wet strength resins: developments, trends and applications. Tissue symposium, Munich, Germany, 21-22 Nov. 2005, Paper 12, 11pp [Munich, Germany: Papiertechnische Stiftung, 2005, EUR124.00] (P). 2005.
  46. Bi, S., et al., THE APPLICATION OF POLYAMIDE POLYAMINE EPICHLOROHYDRIN RESIN TO WHEAT STRAW PULP. Paper presented at the Second International Nonwood Fiber Pulping and Papermaking Conference held 6-9 April 1992 at Shanghai, China, vol. II, p. 816-824 [Atlanta, GA, USA, TAPPI Press, 1992, 1183pp, USD 75.00, 2, vol. (676.034)(6194)]. 1992.

- 
47. Laine, J., et al., Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 3: the effect of carboxymethyl cellulose attachment on wet-strength development by alkaline-curing polyamide-amine epichlorohydrin resins. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 17, no. 1, 2002, p. 57-60 (C, K, P, S), 2002.
  48. Gernandt, R., et al., Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres: I. Preparation and characterisation of complexes for dry and wet strength improvement of paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. 213(1): p. 15-25.
  49. Gardlund, L., L. Wagberg, and R. Gernandt, Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres. Part II: influence of complexes on wet and dry strength of paper. *Colloids Surf.*, vol. 218, no. 1-3, 29 May 2003, p. 137-149 (S), 2003.
  50. Enarsson, L.E. and L. Wagberg, Kinetics of sequential adsorption of polyelectrolyte multi-layers on pulp fibres and their effect on paper strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 22, no. 2, 2007, p. 258-266 (C, K, P, S), 2007.
  51. Bratus, R. and P. da Meda, New technology for the improvement of the efficiency of PAE resin and the increase of the endurance of wet paper. *Ind. Carta*, vol. 43, no. 2, Mar. 2005, p. 67-77it; pp 68-77en (C, P, S), 2005.
  52. Ahola, S., M. Osterberg, and J. Laine, Cellulose nanofibrils: adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*, vol. 15, no. 2, Apr. 2008, pp 303-314 (C, K, P, S), 2008.
  53. Young, R.A., BONDING OF OXIDIZED CELLULOSE FIBERS AND INTERACTION WITH WET- STRENGTH AGENTS. *WOOD-FIBER*, vol. 10, no. 2 1978, p. 112-119; *Abstr Inst Bull Pap Chem*, vol. 50, no. 5 Nov. 1979, p. 484 (SS), 1978.
  54. Saito, T. and A. Isogal, Wet strength improvement of TEMPO-oxidised cellulose sheets prepared with cationic polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 3, 31 Jan. 2007, p. 773-780 (K, S), 2007.
  55. Xu, G.G., C.Q. Yang, and Y. Deng, Applications of bifunctional aldehydes to improve paper wet strength. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 12, Mar. 2002, p. 2539-2547 (S), 2002.
  56. Xu, G.G. and C.Q. Yang, Dialdehydes as crosslinking agents for improving paper wet strength. *Poly. Mater. Sci. Eng.*, vol. 84, Spring 2001, p. 1057-1058 (P), 2001.

- 
57. Xu, G.G. and C.Q. Yang, Application of glutaraldehyde and poly[vinyl alcohol] to improve paper strength. *Appita Journal*, 2001. 54(5): p. 473-474.
  58. Pelzer, R. and W. Kamutzki, A NEW WAY TO FURNISH WET STRENGTH IN THE PAPER STOCK. *Papier*, vol. 49, no. 10A, Oct. 1995, p. V28, V31-V32, V34 (C, K, P, S), 1995.
  59. Farley, C.E., ed. Glyoxalated polyacrylamide resin. Wet strength resins and their application, ed. L.L. Chan. 1994, Tappi Press.
  60. Hofreiter, B.T., et al., DIALDEHYDE STARCH, AN ALKALI LABILE WET-STRENGTH AGENT. *Tappi*, 1974. 57(8): p. 81-83.
  61. Yang, C.Q., Y. Xu, and D. Wang, FT-IR spectroscopy study of the polycarboxylic acids used for paper wet strength improvement. *Ind-Eng-Chem-Res*, vol. 35, no. 11, Nov. 1996, p. 4037-4042 (K), 1996.
  62. Zakaria, S., THE STUDY OF WET-STRENGTH DEVELOPMENT BY DI AND POLYCARBOXYLIC ACIDS AND ANHYDRIDES (ABSTRACT ONLY). Manchester, UK: University of Manchester Institute of Science and Technology, 1994 (11230) (P). 1994.
  63. Suckling, I.D., M.F. Pasco, and D.G. Morgan, Enhancing high humidity compressive performance of linerboard with covalent crosslinkers. A preliminary evaluation. 12th International symposium on wood and pulping chemistry (ISWPC), Madison, WI, USA, 9-12 June 2003, Vol. II, Poster presentations, P69, p. 259-262 [Madison, WI, USA: University of Wisconsin-Madison, 2003, 1039pp, 3 vols] (C, K, S). 2003.
  64. Bicu, I. and F. Mustata, Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. 280-281: p. 47-53.
  65. Lertsutthiwong, P., et al., Chitosan as a dry strength agent for paper. *Appita Journal*, 2002. 55(3): p. 208-212.
  66. Ren, D. and K. Li, Development of wet strength additives from wheat gluten. *Holzforschung*, vol. 59, no. 6, 2005, p. 598-603 (C, K, P, S), 2005.
  67. Yin, Q., S. Fu, and H. Zhan, The modification of wheat gluten as wet strength agent. 3rd International symposium on emerging technologies of pulping and papermaking. Research progress in pulping and papermaking, Guangzhou, China, 8-10 Oct. 2006, pp 557-561 [Guangzhou, China: South China University of Technology Press, 2006, 995pp, USD150.00 (ISBN 7562325146)] (S). 2006.

- 
68. Zhang, X. and H. Tanaka, Synthesis of polymers containing isocyanate groups and use of polymers as paper dry and wet strength additives. *Journal of Wood Science*, 1999. 45(5): p. 425-430.
  69. Hsieh, J.S., et al., The recyclability of papers treated with environmentally-friendly PET polyesters. 2002 Fall technical conference and trade fair, San Diego, CA, USA, 8-11 Sept. 2002, 10pp [Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 2002, CD-Rom, USD90.00 (ISBN 193065796X)] (C, K, P, S). 2002.
  70. Mares, T. and J.C. Arthur, Radiation-initiated crosslinking of cellulose. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1969. 7(6): p. 419-425.
  71. Horvath, A.T., et al., Effect of Cross-Linking Fiber Joints on the Tensile and Fracture Behavior of Paper. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. 49(14): p. 6422-6431.
  72. Chen, N., S. Hu, and R. Pelton, Mechanisms of Aldehyde-Containing Paper Wet-Strength Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. 41(22): p. 5366-5371.
  73. Michell, A.J., G. Freischmidt, and J.M. Wong, IMPROVED WET-STRENGTH AND STIFFNESS OF PAPER BY TREATMENT OF THE FIBRES WITH ALUMINIUM HYDROXIDE GEL. *Appita*, no. 1, July 1983, p. 29-34, 1983.
  74. Miessner, M., M.G. Peter, and J.F.V. Vincent, Preparation of Insect-Cuticle-Like Biomimetic Materials. *Biomacromolecules*, 2001. 2(2): p. 369-372.
  75. Spence, G.G., Wet strength resins. Introduction to wet end chemistry short course, Orange Beach, USA, 15-17 Feb. 1995, 56pp (Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 1995, 493pp, USD 217.05 (ISBN 0-89852-948-4)) (C, K, P, S). 1995.
  76. Wallace, P.D., Thermosetting resins. 2003 International nonwovens technical conference, Baltimore, MD, USA, 15-18 Sept. 2003, 16pp [Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 2003, CD-Rom, USD175.00] (K, P, S). 2003.
  77. Kamutzki, W., WET STRENGTH RESINS WITH REDUCED FORMALDEHYDE CONTENT. *Papier*, vol. 41, no. 10A, Oct. 1987, p. V36-V44, 1987.
  78. Ferra, J.M., et al., Optimization of the synthesis of urea-formaldehyde resins using response surface methodology. *J. Adh. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 8, 2010, pp 1455-1472, 2010.
  79. Gorzynski, M. and J. Emanuelsson, Development of environmentally friendly neutral wet-strength agents. 1996 Papermakers Conference, Philadelphia, PA, USA, 24-27 Mar. 1996, p. 459-473 (Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, 1996, 573pp, USD 145.85 (ISBN 0-89852-659-0)) (C, K, P, S). 1996.

- 
80. Troemel, G., J. Muszik, and F. Muller, WET STRENGTH AGENTS - EFFLUENT AOX CHARGE. *Wochenbl-Papierfabr*, vol. 117, no. 2, end Jan. 1989, p. 63, 66-68, 1989.
  81. Podd, B.D., The third generation of neutrally hardening polyamide-epichlorohydrin wet strength agents. *Wochenbl. Papierfabr.*, vol. 127, no. 21, mid Nov. 1999, p. 1388-1390 (C K, P, S), 1999.
  82. Boden, L., et al., Determination of 1,3-dichloro-2-propanol and 3-chloro-1,2-propanediol in papers treated with polyamidoamine-epichlorohydrin wet-strength resins by gas chromatography-mass spectrometry using selective ion monitoring. *J-Chromatogr-A*, vol. 788, no. 1 and 2, 14 Nov. 1997, p. 195-203 (S), 1997.
  83. Riehle Richard, J., Kymene G3-X Wet-Strength Resin: Enzymatic Treatment during Microbial Dehalogenation, in *Polymer Biocatalysis and Biomaterials*. 2005, American Chemical Society. p. 302-316.
  84. Linhart, F. and W. Auhorn, POLYVINYLAMINE - A NEW CLASS OF POLYMERS FOR PAPER PRODUCTION WITH A RANGE OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CHARACTERISTICS. *Papier*, vol. 46, no. 10A, Oct. 1992, p. V38-V45, 1992.
  85. Miao, C., M. Leduc, and R. Pelton, The influence of polyvinylamine microgels on paper strength. *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 34, no. 1, Jan.-Feb.-Mar. 2008, pp 69-75, 2008.
  86. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*. 2005, Wiley-VCH.
  87. Prucker, O.N., C. A.; R  he, J.; Knoll, W.; Frank, C. W. , Photochemical attachment of polymer layers to solid surfaces via monolayers of benzophenone derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. 121: p. 8766-8770.
  88. Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. 1991: University Science Books.
  89. Toomey, R., D. Freidank, and J. R  he, Swelling Behavior of Thin, Surface-Attached Polymer Networks. *Macromolecules*, 2004. 37(3): p. 882-887.
  90. Böhm, A., et al., Photo-attaching functional polymers to cellulose fibers for the design of chemically modified paper. *Cellulose*, 2013. 20(1): p. 467-483.
  91. Böhm, A., et al., Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014: p. 1-11.
  92. Jocher, M., et al., Enhancing the wet strength of lignocellulosic fibrous networks using photo-crosslinkable polymers. *Cellulose*, 2014. 22(1): p. 581-591.

- 
93. Berchtold, B., Oberflächengebundene Polymernetzwerke zur Re-Endothelialisierung von porcinen Herzklappenbioprothesen, in PhD Thesis. 2005, Albert-Ludwigs Universität: Freiburg.
  94. Jocher, M., Analyse von Wechselwirkungen bei der Harzleimung mittels NIR-Spektroskopie, Diplomarbeit 2009, Hochschule München.
  95. Janko, M., Jocher, M., Böhm, A., Babel, L., Bump, S., Biesalski, M., Meckel, T. and Stark, R. W., Cross-Linking Cellulosic Fibers with Photoreactive Polymers: Visualization with Confocal Raman and Fluorescence Microscopy, *Biomacromolecules*, 2015, 16 (7), pp 2179–2187.
  96. Schenderlein, A. et al., Preparation and Characterization of Light-Switchable Polymer Networks Attached to Solid Substrates, *Langmuir* 2013, 29, 4525-4534.
  97. Li, W. et al., Preparation of photochromic paper, using fibre attached spiropyran polymer networks, *RSC Advances* 2016, 6, 109514-109518.
  98. Wendenburg, S. et al., Tailoring the Retention of Charged Model Compounds in Polymer Functionalized Paper-Based Microfluidic Devices, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218, 2.
  99. Pelzer, R., Paper Chemistry II, Skriptum der Vorlesung im Masterstudiengang Paper Technology, SS 2010 Hochschule München.



---

## **Erklärung I**

---

Michael Jocher  
Bielefelder Straße 10  
49082 Osnabrück

Osnabrück, den 19.12.2017

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Michael Jocher

---

## **Erklärung II**

---

Michael Jocher  
Bielefelder Straße 10  
49082 Osnabrück

Osnabrück, den 19.12.2017

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Michael Jocher

---

## Lebenslauf

---

Michael Jocher  
Bielefelder Straße 10  
49082 Osnabrück



Geburtsdatum: 19.04.1986  
Geburtsort: Starnberg, Oberbayern

### Werdegang

09/1996 – 06/2005

10/2005 – 07/2009

02/2009 – 07/2009

10/2009 – 04/2011

10/2010 – 04/2011

05/2011 – 09/2015

seit 10/2015

Welfengymnasium Schongau

Diplomstudiengang (FH) Verfahrenstechnik für  
Papierherstellung an der Hochschule für  
angewandte Wissenschaften München

Diplomarbeit mit dem Thema: „Analyse von  
Wechselwirkungen bei der Harzleimung mittels  
NIR-Spektroskopie“ unter der Leitung von Prof.  
Dr. S. Kleemann an der Hochschule für  
angewandte Wissenschaften München  
Masterstudiengang Paper Technology an der  
Hochschule für angewandte Wissenschaften  
München

Masterarbeit mit dem Thema: „Wet strengthening  
of paper products – a review“ unter der Leitung  
von Prof. Dr. S. Kleemann an der Hochschule für  
angewandte Wissenschaften München

Wissenschaftlicher Mitarbeiter zum Ziel einer  
kooperativen Dissertation am Institut für  
Makromolekulare Chemie und Papierchemie der  
Technischen Universität Darmstadt unter der  
Leitung von Prof. Dr. M. Biesalski und dem  
Fachgebiet Papiertechnik an der Hochschule für  
angewandte Wissenschaften München unter der  
Leitung von Prof. Dr. S. Kleemann mit dem  
Thema: „Photoreaktive Copolymere als neue,  
funktionale Nassfestmittel in der  
Papiertechnologie“

Projektleiter in der Abteilung Forschung und  
Entwicklung bei Schoeller Technocell GmbH&Co.KG  
in Osnabrück

(Michael Jocher)